

國立臺灣大學工學院化學工程研究所

碩士論文

Graduate Institute of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis



探討以銅鋅觸媒進行二氧化碳氫化產甲醇

於一階段反應器及兩階段反應器中之優劣

Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol by Copper –
Zinc Oxides Catalysts and Performance Comparison between
One-Stage Reactor and Two-Stage Reactors

吳俊毅

Jun-Yi Wu

指導教授：吳紀聖 博士

Advisor: Jeffrey, Chi-Sheng Wu, Ph.D.

中華民國 111 年 7 月

July, 2022

國立臺灣大學碩(博)士學位論文
口試委員會審定書

探討以銅鋅觸媒進行二氧化碳氫化產甲醇
於單反應器及雙反應器中之優劣

Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol by Copper –
Zinc Oxides Catalysts and Performance Comparison
between Single Reactor and Double Reactors

本論文係吳俊毅君(R09524068)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111年07月12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：

吳 紀 聖

(簽名)

(指導教授)

林祥泰

陳俊怡

(簽名)

系主任、所長

(是否須簽章依各院系所規定)

致謝



在碩士的兩年學業能順利完成，首先要感謝從小到大辛苦栽培我長大的父母，以及總是站在我身旁的姊姊，沒有家人堅強的後盾，就無法讓我專注在自己的課業上。感謝這兩年中一直陪在我身邊的寶貝鍾衿怡，就像是見證人一樣默默在身旁陪著我努力過著實驗人生，每當我實驗不順利或是忙得焦頭爛額的時候，總是能給我很多的鼓勵和勇氣，因為妳這段碩士生涯好多快樂的日子。感謝吳紀聖教授在兩年前觸媒年會的一早願意與我面談，並敞開雙手讓我加入實驗室，這兩年在老師身上學到了好多學術領域的知識，也從每次的 seminar 中一次又一次的吸取經驗，這兩年身為老師的實驗室學生真的是最大的幸運。感謝雷敏宏教授、林昇佃教授願意擔任我的口試委員，在與兩位教授的口試中得到很多寶貴的意見，也使我的論文得以更加完備。感謝 N507 觸媒化學實驗室的成員，育綺總是打理實驗室大小事務，希望育綺在未來的美國生活一切順利，要記得吃午餐不要吃零食。彥涵、Han、翊群、凱婷、雅甯、裕洋、子恆，學長姐總是能提供疑難解惑，幫助我在實驗的路上少走許多冤枉路，榆觀、俊愷兩年來一直都是最佳的夥伴，讓我這兩年在實驗室的日子充滿了歡笑聲，也在你們身上學到了很多，俊愷我們會去看你的！嚴毅、芮齊、立旻三個碩一都是認真的學生，希望你們能在未來好好打理實驗室，並且在各自的計畫中順利順心，淳霖、睿林、宜均三個碩零能好好成為未來實驗室的棟樑，從專題生一路成為實驗室碩士生真的很厲害，要好好把握未來的兩年。最後，要感謝在這兩年中努力的自己，雖然研究的路上並非一路順遂，有時沮喪到耍任性不想做實驗，有時挫折想躺在床上不想起床，但往往還是認命得走進 N507 的大門，從以前就緊守著對自己的承諾，「每一天都要比前一天的自己更努力。」最後，兩年過去的碩士生涯，回過頭來看自己努力的成果，相信是能滿意的從臺灣大學化學工程學系碩士班畢業。

中文摘要



本研究旨在探討以銅鋅觸媒進行二氧化碳氫化反應產甲醇，並比較一階段反應器與兩階段反應器之優劣。為了改善全球暖化與氣候變遷之問題，氫能被視為綠色能源以防止額外之二氧化碳排放，然而氫能之低體積能源密度使其不易輸送與儲存之問題，近年來許多專家建議將過多之氫能轉換為能源載體，以解決氫能輸送及儲存之不便性，其中甲醇被視為最佳之能源載體之一，原因為甲醇具備高能源密度且為眾多化學品之反應物。

本研究針對二氧化碳氫化產甲醇反應之現行工業兩大問題進行改善，一為低觸媒效率，二為工業過高之操作壓力。在觸媒方面，吾人以不同促進劑、銅鋅莫耳數比、混摻金屬合成銅鋅觸媒，並發現以 3 mol %Mg 混摻於元素莫耳比率 Cu : Zn : Ga = 6 : 3 : 1 之 Cu/ZnO/Ga₂O₃ 在 230 °C 及 4 bar 能達到 2.10 %之甲醇產率及 164 mg MeOH/g_{cat}h 之時空產率，其觸媒效率為傳統商用觸媒之六倍之多。此外，吾人設計新型疏水性觸媒以銅鋅鋁鎳含浸於 h-BN 上以合成 20 wt% CZALa/hBN，其高度疏水性觸媒表面使甲醇選擇率相較於商用觸媒有大量之提升。最後使用 XRD、SEM、XPS、EDS、H₂-TPR、CO₂-TPD、接觸角分析以解釋觸媒活性。

最後本研究比較一階段反應器及兩階段反應器系統應用於二氧化碳氫化產甲醇反應，由實驗結果發現本研究中之所有觸媒皆在一階段反應器中有較高之甲醇產率，其原因透過二氧化碳氫化反應與一氧化碳氫化反應比較後，得出在低壓下甲醇之生成主要藉由二氧化碳氫化反應而非一氧化碳氫化反應，因此對於以一氧化碳氫化反應為主之兩階段反應器來說，並不有利於甲醇之生成。此外，吾人以不同氣體流速、氫氣濃度、壓力比較二氧化碳氫化及一氧化碳氫化反應之效應，最終判斷在 0 - 4 bar 之低壓環境下二氧化碳氫化活性約為一氧化碳氫化活性之 10 倍，證實在低壓下進行二氧化碳氫化產甲醇須以一階段反應器為最佳選擇。

關鍵字：二氧化碳氫化，甲醇，氫，銅鋅觸媒，六方氮化硼

ABSTRACT



This research focus on the carbon dioxide hydrogenation to methanol using Cu/ZnO based catalysts in one-stage and two-stage packed bed reactors systems. Respecting to deal with global warming and climate change, hydrogen is regarded as green energy to avoid carbon dioxide emission, however hydrogen is difficult to transport and store due to low density by volume. Nowadays some of researchers suggest transfer hydrogen energy to energy vectors to easily store excessive energy. Methanol is one of the best energy vectors based on high energy density and raw material.

In this study, we investigated carbon dioxide hydrogenation to methanol reaction, and tried to solve two kinds of problems we faced in the industry, one is low catalytic efficiency of commercial catalysts, the other is high operated pressure. For the catalyst side, we compared with different promoters, Cu : Zn molar ratio, different dopants, and found that using 3 mol % Mg as dopant synthesized Cu/ZnO/Ga₂O₃ with molar ratio Cu : Zn : Ga = 6 : 3 : 1 could get 2.10 % methanol yield and reach 164 mg MeOH/g_{cat} h of STY at 230 °C and 4 bar , which was six times higher than commercial Cu/ZnO catalysts. Furthermore, we designed the new hydrophobic catalysts using Cu, Zn, Al, La loading on h-BN, 20 wt% CZALa/hBN showed higher methanol selectivity due to hydrophobic surface. The instruments XRD, SEM, XPS, EDS, H₂-TPR, CO₂-TPD, contact angle were applied to measure the characteristics of catalysts, and to explain the results of activity tests.

Last but not least, we compared with one-stage reactor and two-stage reactors system, the results showed that all of the catalysts in this study got higher methanol yield in one-stage reactor, indicating that methanol would be synthesized by CO₂ hydrogenation not CO hydrogenation. In addition, we investigated CO hydrogenation and CO₂

hydrogenation with different overall flow rate, H_2 concentration and pressure. The result showed that the methanol yield for CO_2 hydrogenation was ten times larger than CO hydrogenation under 0 – 4 bar, which proved that one-stage reactor is the better choice to operate CO_2 hydrogenation to methanol reaction under low pressure condition.

Keywords: CO_2 hydrogenation, methanol, H_2 , Cu/ZnO catalyst, h-BN

CONTENTS



口試委員會審定書	#
致謝	i
中文摘要	ii
ABSTRACT	iii
CONTENTS	v
LIST OF FIGURES	ix
LIST OF TABLES	xvi
第 1 章 緒論	1
第 2 章 文獻回顧	3
2.1. 甲醇	3
2.1.1. 甲醇經濟	3
2.1.2. 工業甲醇製程	4
2.2. 二氧化碳氫化反應	7
2.2.1. 二氧化碳氫化產甲醇	7
2.2.2. 逆水合氣反應 (RWGS)	8
2.2.3. CAMERE 反應	9
2.2.4. CO 與 CO ₂ 氫化反應之影響因子	11
2.2.5. 工業化發展	12
2.3. 二氧化碳氫化產甲醇觸媒	14
2.3.1. Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	14

2.3.1.1.	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ 介紹	14
2.3.1.2.	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ 合成	15
2.3.1.3.	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ 改質	16
2.3.2.	Pd/ZnO	20
2.3.2.1.	Pd/ZnO 介紹	20
2.3.2.2.	Pd/ZnO 的合成	21
2.3.2.3.	Pd/ZnO 的合成變因	22
2.4.	逆水合氣觸媒	24
2.4.1.	逆水合氣觸媒概述	24
2.4.2.	逆水合氣觸媒合成	26
2.5.	六方氮化硼 (H-BN)	29
2.5.1.	六方氮化硼之介紹	29
2.5.2.	六方氮化硼觸媒應用	30
第 3 章 實驗方法		32
3.1.	化學藥品與儀器設備介紹	32
3.1.1.	藥品	32
3.1.2.	氣體	34
3.1.3.	儀器設備	34
3.2.	觸媒製備	36
3.2.1.	二氧化碳氫化產甲醇觸媒製備	36
3.2.1.1.	銅鋅觸媒之製備	36
3.2.1.2.	Pd/ZnO 觸媒之製備	38
3.2.2.	逆水合氣觸媒製備	38
3.2.2.1.	2% Co/CeO ₂	39
3.2.2.2.	NiCu/Al ₂ O ₃	40

3.2.2.3. FeCuCs/Al ₂ O ₃	41
3.2.3. 疏水性觸媒製備	42
3.3. 氣相層析法 (GAS CHROMATOGRAPHY)	44
3.4. 觸媒分析原理	47
3.4.1. X 光繞射儀 (X-Ray Diffraction, XRD)	47
3.4.2. 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope)	49
3.4.3. 能量散佈光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)	50
3.4.4. 比表面積與孔洞分佈測量儀 (BET Surface Area Analyzers)	52
3.4.5. 化學吸附儀 (Chemisorption Analyzers)	53
3.4.6. X 光光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)	54
3.4.7. 接觸角儀 (Contact Angle System)	55
3.5. 氣體進樣流量校正	56
3.6. 氣相檢量線製作	59
3.6.1. 甲醇檢量線	59
3.6.2. 一氧化碳檢量線	60
3.6.3. 二氧化碳檢量線	61
3.6.4. 甲烷檢量線	62
3.6.5. 氫氣檢量線	63
3.7. 反應裝置	64
3.7.1. 一階段反應器	64
3.7.2. 兩階段反應器	66
第 4 章 觸媒性質分析與討論	70
4.1. XRD 結晶繞射分析	70
4.2. 場發射掃描式電子顯微分析	80

4.3.	能量散佈光譜分析.....	84
4.4.	BET 比表面積分析	90
4.5.	H ₂ – TPR & CO ₂ – TPD 分析	92
4.6.	X 光光電子能譜分析	100
4.7.	接觸角分析	107
第 5 章 反應結果與討論		108
5.1.	逆水合氣反應	108
5.1.1.	Commercial Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	108
5.1.2.	NiCu/Al ₂ O ₃	109
5.1.3.	2% Co/CeO ₂	110
5.1.4.	FeCuCs/Al ₂ O ₃	111
5.2.	二氧化碳氫化產甲醇反應（一階段反應器）	113
5.2.1.	不同活性金屬之觸媒	113
5.2.2.	Cu/ZnO 之觸媒修飾	116
5.2.3.	疏水性觸媒	124
5.3.	CAMERE PROCESS（兩階段反應器）	130
5.4.	壓力、流速、氫氣濃度對氫化反應之影響	135
5.5.	文獻比較	147
第 6 章 結論		148
個人小傳		149
References		150

LIST OF FIGURES



Figure 2-1. The methanol economy ⁵	4
Figure 2-2. Methanol from fossil fuel resources ⁶	5
Figure 2-3. ICI low pressure converter ⁶	5
Figure 2-4. Lurgi isothermal methanol converter ⁶	6
Figure 2-5. Diagram of CAMERE process ¹⁰	10
Figure 2-6. Schemes of (a) CAMERE process and (b) modular approach for in situ water removal ¹¹	10
Figure 2-7. The simulation results of CO and CO ₂ hydrogenation to methanol P = 75atm, T = 528K. (a) (CO + CO ₂)/H ₂ = 20/80, (b) (CO + CO ₂)/H ₂ /H ₂ O = 20/75/5, (c) (CO + CO ₂)/H ₂ = 50/50, and (d) (CO + CO ₂)/H ₂ = 5/95 ¹²	12
Figure 2-8. World methanol demand by region ¹⁴	13
Figure 2-9. Dependence of catalyst activity in co-precipitation method ¹⁵	15
Figure 2-10. (a) methanol yield (b) conversion and (c) stability of using Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ and In ₂ O ₃ as Cu/ZnO catalyst promoter ¹⁷	16
Figure 2-11. Influence of surface area (SA) on dispersion (D _{Cu}) and metal surface area (MSA) of catalyst ¹⁸	17
Figure 2-12. CO ₂ temperature – programmed - desorption (TPD) profiles obtained from CZA - Lax catalysts: (a) x = 0; (b) x = 50; (c) x = 100 ²²	18
Figure 2-13. Crystallite sizes of CuO and ZnO as a function of Cu content and the BET-SA ²³	19
Figure 2-14. In situ XRD patterns of the Pd/ZnO after reduction.(▼)PdZn, (■)ZnO (a) calcined, (b) 100 °C, (c) 250 °C, (d) 300 °C, and (e) 350 °C.....	21
Figure 2-15. CO ₂ conversion and methanol yield relationship with Pd/ZnO diameter	

prepared by sol immobilization method ²⁶	22
Figure 2-16. Methanol yield, CO yield and methane yield of Pd/ZnO catalyst with different reduction temperature ²⁷	23
Figure 2-17. Possible reaction pathways of CO ₂ hydrogenation to CO, CH ₃ OH, and CH ₄ . *(X) indicates adsorbed species ²⁸	25
Figure 2-18. CO ₂ conversion, selectivity and carbon deposition for CeO ₂ and Co/CeO ₂ catalysts ³¹	26
Figure 2-19. CO ₂ conversion and CO selectivity of NiCu-400 compared to commercial Cu/Zn/Al ₂ O ₃ and FeCrCuO _x . (Reaction conditions: atmospheric pressure, WHSV=60,000 mL/g/h, CO ₂ :H ₂ ratio=1:4) ³²	27
Figure 2-20. CO selectivity and complimentary CH ₄ selectivity for Fe/Al ₂ O ₃ , Fe- Cu/Al ₂ O ₃ , Fe-Cs/Al ₂ O ₃ and Fe-Cu-Cs/Al ₂ O ₃ ⁸	28
Figure 2-21. The catalytic performances of Ni/Al ₂ O ₃ for DRM ³⁵	30
Figure 2-22. Four model structures of defeated h-BN considered as binding sites for CO ₂ ³⁶	31
Figure 3-1. Process of synthesis for Cu-ZnO based catalysts.....	36
Figure 3-2. Process of synthesis for Pd/ZnO catalysts	38
Figure 3-3. Process of synthesis for 2% Co/CeO ₂	39
Figure 3-4. Process of synthesis for NiCu/Al ₂ O ₃	40
Figure 3-5. Process of synthesis for FeCuCs/Al ₂ O ₃	41
Figure 3-6. Process of synthesis for CZA/h-BN	43
Figure 3-7. Process of synthesis for PdZn/h-BN	43
Figure 3-8. Schematic view of the flame ionization detector ⁴⁰	45
Figure 3-9. High pressure six-ways valve.....	46
Figure 3-10. One-stage crystal XRD reflections ⁴¹	48
Figure 3-11. Schematic of scanning electron microscope(SEM) ⁴³	50

Figure 3-12. Principle of generation of characteristic X-rays in EDS ⁴⁴	51
Figure 3-13. Illustration of contact angles formed by sessile liquid drops on a smooth homogeneous solid surface ⁴⁷	55
Figure 3-14. Rotameter calibration line of He	57
Figure 3-15. Rotameter calibration line of H ₂	57
Figure 3-16. Rotameter calibration line of CO ₂	58
Figure 3-17. Calibration line of methanol from GC-FID	59
Figure 3-18. Calibration line of CO from GC-TCD	60
Figure 3-19. Calibration line of CO ₂ for GC-TCD	61
Figure 3-20. Calibration line of CH ₄ from GC-FID	62
Figure 3-21. Calibration line of H ₂ from GC-TCD	63
Figure 3-22. Experiment setup of one-stage reactor	64
Figure 3-23. Experimental procedures of one-stage reactor	65
Figure 3-24. Experiment setup of twin reactors for CAMERE process	66
Figure 3-25. Experiment procedures of CAMERE process	67
Figure 4-1. XRD patterns of commercial Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ . (a) fresh; (b) used	71
Figure 4-2. XRD patterns of 2 % Co/CeO ₂ . (a) fresh; (b) used	72
Figure 4-3. XRD patterns of NiCu/Al ₂ O ₃ . (a) fresh; (b) used	73
Figure 4-4. XRD patterns of FeCuCs/Al ₂ O ₃ . (a) fresh; (b) reduced; (c) used	74
Figure 4-5. XRD patterns of Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ . (a) fresh; (b) used	74
Figure 4-6. XRD patterns of Pd/ZnO. (a) fresh; (b) used	75
Figure 4-7. XRD patterns of CZA with different molar ratio. (a) calcined; (b) used ..	75
Figure 4-8. XRD of Cu/ZnO with different promoters. (a) calcined; (b) reduced; (c) used	76
Figure 4-9. XRD of CZGa with different dopants. (a) calcined; (b) used	77
Figure 4-10. XRD patterns of (a) CZA/hBN with different metal loading; (b)	

20CZA/hBN with different promoters.....	77
Figure 4-11. The SEM images of Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ . (a) calcined; (b) reduced.....	80
Figure 4-12. The SEM images of (a) CZCe; (b) CZGa; (c) CZLa; (d) CZZr.....	81
Figure 4-13. The SEM images of 3Mg-CZGa catalyst. (a) 10000 x; (b) 50000 x.....	82
Figure 4-14. The SEM images of Pd/ZnO. (a, b) calcined; (c, d) reduced.....	82
Figure 4-15. The SEM images of (a) h-BN; (b, c) calcined 20 wt%-CuZnAl/h-BN...	83
Figure 4-16. The SEM images of (a, b) calcined 20 wt%-CuZnAlLa/h-BN; (c) reduced 20 wt%-CuZnAlLa/h-BN.....	83
Figure 4-17. EDS of Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ . (a) calcined; (b) reduced.....	85
Figure 4-18. EDS of (a) CZCe; (b) CZLa.....	86
Figure 4-19. EDS of (a) CZGa; (b) CZZr.....	86
Figure 4-20. EDS of 3Mg-CZGa.....	87
Figure 4-21. EDS of Pd/ZnO. (a) calcined; (b) reduced.....	87
Figure 4-22. EDS of (a) h-BN; (b) 20CZA/h-BN.....	88
Figure 4-23. EDS of 20CZALa/h-BN. (a) calcined; (b) reduced.....	89
Figure 4-24. H ₂ -TPR of (a) commercial Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ ; (b) NiCu/Al ₂ O ₃ ; (c) 2 % Co/CeO ₂ ; (d) FeCuCs/Al ₂ O ₃ . (Condition: 5 °C/min up to 700 °C.).....	93
Figure 4-25. CO ₂ -TPD of (a) commercial Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ ; (b) NiCu/Al ₂ O ₃ ; (c) 2 % Co/CeO ₂ ; (d) FeCuCs/Al ₂ O ₃ . (Condition: 10 °C/min up to 700 °C.).....	94
Figure 4-26. H ₂ -TPR of (a) CZA; (b) CZGa; (c) CZZr; (d) CZLa; (e) CZCe; (f) 3Mg- CZGa.....	97
Figure 4-27. Summary of chemisorption results for CZM catalysts (a) H ₂ -TPR; (b) CO ₂ -TPD; (c) CO ₂ -TPD of CZGa and 3Mg-CZGa.....	98
Figure 4-28. Chemisorption between 20 wt%CZA/h-BN and 20 wt%CZALa/h-BN. (a) H ₂ -TPR; (b) CO ₂ -TPD.....	99
Figure 4-29. Chemisorption for Pd/ZnO. (a) H ₂ -TPR; (b) CO ₂ -TPD.....	99

Figure 4-30. Survey scan of XPS pattern for CZA, CZGa, CZZr	100
Figure 4-31. XPS analysis. (a) Cu 2p, (b) Zn 2p for CZA; (c) Cu 2p, (d) Zn 2p for CZGa; (e) Cu 2p, (f) Zn 2p for CZZr.....	102
Figure 4-32. XPS analysis. (a) O 1s, (b) Al 2p for CZA; (c) O 1s, (d) Ga 2p for CZGa; (e) O 1s, (f) Zr 3d for CZZr	103
Figure 4-33. XPS analysis. (a) Survey scan for 20CZA/hBN and 20CZALa/hBN; (b) La 3d for 20CZALa/hBN.....	104
Figure 4-34. XPS analysis for 20CZA/hBN of (a) B 1s, (c) N 1s, (e) O 1s; 20CZALa/hBN of (b) B 1s, (d) N 1s, (f) O 1s.....	105
Figure 4-35. XPS analysis for 20CZA/hBN of (a) Cu 2p, (c) Zn 2p, (e) Al 2p; 20CZALa/hBN of (b) Cu 2p, (d) Zn 2p, (f) Al 2p	106
Figure 4-36. Contact angles measurements of (a) Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ ; (b) 20CZALa/hBN; (c) h-BN	107
Figure 5-1. Summary of best catalytic performances for RWGS between different catalysts. (commercial, NiCu/Al ₂ O ₃ at 400 °C; 2%Co/CeO ₂ at 450 °C; FeCuCs/Al ₂ O ₃ at 500 °C)	113
Figure 5-2. Methanol selectivity and CO ₂ conversion between different types of catalysts.....	114
Figure 5-3. Methanol yield between different types of catalysts.....	115
Figure 5-4. Best catalytic performances between different types of catalysts.....	115
Figure 5-5. Catalytic performances for different metal molar ratio of catalysts at 230 °C.....	117
Figure 5-6. Catalytic performances for different promoters of CZM at 230 °C.	119
Figure 5-7. The relationship between BET surface area and CO ₂ conversion	119
Figure 5-8. The relationship between Basicity and CO ₂ conversion	120
Figure 5-9. Catalytic performances for different promoters of CZAM catalysts at 230	

°C. where M = A(Al_2O_3), Ga(Ga_2O_3), Zr(ZrO_2), La(La_2O_3), Ce(CeO_2).....	122
Figure 5-10. Catalytic performances of CZGa, 3Mg-CZGa, 3Mn-CZGa.....	124
Figure 5-11. Catalytic performances of 10 wt%PdZn/h-BN and 10 wt%CuZnAl/h-BN (Reaction condition: 250 °C, atmospheric pressure).....	125
Figure 5-12. Catalytic performances between CZA/h-BN catalysts with different total metal loading. (Reaction conditions: 250 °C, atmospheric pressure)	128
Figure 5-13. Catalytic performances between 20CZA/h-BN catalysts with different promoters. (Reaction conditions: 240 °C, atmospheric pressure).....	129
Figure 5-14. Catalytic performances for CAMERE process with different desiccants. (a) CO_2 conversion; (b) methanol yield	131
Figure 5-15. CO, CO/ CO_2 , CO_2 hydrogenation for (a) Pd/ZnO; (b) CZGa; (c) 20CZALa/hBN. (CO: 10 mL/min CO; CO/ CO_2 : 5 mL/min CO and 5 mL/min CO_2 ; CO_2 : 10 mL/min CO_2)	135
Figure 5-16. Catalytic performances with different overall flow rate for CO_2 hydrogenation	136
Figure 5-17. Catalytic performances with different overall flow rate for CO hydrogenation.	137
Figure 5-18. Catalytic performances with different H_2 concentration. (a) CO_2 hydrogenation; (b) CO hydrogenation	138
Figure 5-19. Methanol selectivity between different catalysts for CO_2 hydrogenation under 0 - 4 bar, 230 °C	140
Figure 5-20. Methanol selectivity between different catalysts for CO hydrogenation under 0 - 4 bar, 230 °C	141
Figure 5-21. CO_2 conversion between different catalysts for CO_2 hydrogenation under 0 – 4 bar, 230 °C.....	142
Figure 5-22. CO conversion between different catalysts for CO hydrogenation under	

.....	143
Figure 5-23. Methanol yield between different catalysts for CO ₂ hydrogenation under 0 – 4 bar, 230 °C.....	144
Figure 5-24. Methanol yield between different catalysts for CO hydrogenation under 0 – 4 bar, 230 °C.....	145
Figure 5-25. The 3D pattern of methanol yield, CO ₂ conversion and methanol selectivity between different catalysts	146

LIST OF TABLES



Table 2-1. Maximal CO ₂ conversion, product yields and selectivity on Fe, Co, Ni, Cu catalyst. *CO ₂ conversion over Cu is similar to empty reactor ³⁰	25
Table 4-1. Crystallite size between different Cu/ZnO based catalysts after reduction at 350 °C for 1 hour.....	78
Table 4-2. Crystallite size between different Cu/ZnO based catalysts after reaction	79
Table 4-3. Crystallite size between different Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃ catalysts after reaction	79
Table 4-4. BET surface area of CZ-based catalysts with different promoters	90
Table 4-5. BET surface area of Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ with different promoters.....	91
Table 4-6. BET surface area of Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ and Pd/ZnO	91
Table 4-7. BET surface area of hydrophobic catalysts	92
Table 4-8. Center of reduction peaks and their contributions to the TPR pattern over Cu/ZnO based catalysts.....	97
Table 4-9. Total number of basic sites on CZM catalysts	98
Table 5-1. Catalytic performances of commercial Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ in average for RWGS. (Reaction condition: H ₂ : 40 mL/min, CO ₂ : 10 mL/min, atmospheric pressure)	109
Table 5-2. Catalytic performances of NiCu/Al ₂ O ₃ in average for RWGS. (Reaction condition: H ₂ : 40 mL/min, CO ₂ : 10 mL/min, atmospheric pressure)	110
Table 5-3. Catalytic performances of 2% Co/CeO ₂ in average for RWGS. (Reaction condition: H ₂ : 40 mL/min, CO ₂ : 10 mL/min, atmospheric pressure)	111
Table 5-4. Catalytic performances of FeCuCs/Al ₂ O ₃ in average for RWGS. (Reaction condition: H ₂ : 40 mL/min, CO ₂ : 10 mL/min, atmospheric pressure)	112

Table 5-5. Comparison between hydrophilic and hydrophobic catalysts for catalytic performances. (Reaction conditions: 250 °C, atmospheric pressure)	126
Table 5-6. Catalytic performances between one-stage reactor and two-stage reactors.	132
Table 5-7. Summary of catalytic performances in this study and literatures.....	147

第1章 緒論



近年來，全球暖化是一項全世界關注的議題，人類在快速發展產業的同時，必須兼顧與環境和平共處的方法，而如何去解決二氧化碳的高排放量就是其中一項重要的課題。

二氧化碳被視為造成溫室效應主因，根據研究資料顯示，除了臭氧層以外，造成溫室效應的氣體中二氧化碳佔了 70%，遠高於甲烷（24%）及一氧化二氮（6%）。此外，從每年的溫度變化以及二氧化碳的濃度關係圖中可以發現，二氧化碳與溫度的變化呈現高度相關性，由此可知，過多的二氧化碳排放就是造成全球暖化的重要原因¹。

二氧化碳能透過不同的反應轉換成不同的產物，例如一氧化碳、甲烷、甲醇及長碳鏈化合物等等，其中甲醇是作為能源材料中最佳的化合物。甲醇作為能源化合物有許多的優點，甲醇在常溫常壓下為液體，且具有每單位重量的高能源密度及每單位體積的高能源密度，使得甲醇更有利於儲存及輸送，並且能保有高能源效率。

目前在工業上的甲醇生產主要是以合成氣（ $\text{CO} + \text{H}_2$ ）混入少量的二氧化碳作為反應物，並以高壓（30 - 100 bar）驅使甲醇的生成，而主要使用的觸媒為銅鋅觸媒（ $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ），然而由於此反應所需的高壓環境容易使成本上升，且由於額外需要混入二氧化碳也會造成更多的碳排放²。

研究目的

本研究的研究目的分為觸媒端與反應端，在反應端以二氧化碳及氫氣作為反應物，並以兩種不同反應模式進行比較，一階段反應器以進行二氧化碳氫化產甲醇反應，其反應為直接將二氧化碳進行氫化反應，並非以一氧化碳為反應氣。而兩階段反

應器進行 CAMERE 反應，CAMERE 為另一種工業上常見之程序，其分為兩種反應器，第一個反應器先將二氧化碳藉由逆水合氣反應在高溫下氫化為一氧化碳，並經過除水過後，以第二個反應進行類似於合成氣氫化反應，主要進行一氧化碳氫化反應。本研究便以兩種不同反應系統比較優劣，在低壓下比較最終甲醇產率，以得出最佳之甲醇生成反應器，在觸媒端，本研究以修飾商用觸媒為目標，期待以不同之修飾方法達到提升商用觸媒之甲醇產率，並在低壓下比較商用觸媒與修飾過後之觸媒，來公平比較在低壓下最適合之觸媒。此外，本研究針對銅鋅觸媒在反應中會有因水氣生成而毒化失活的問題，開發出以疏水性的化合物作為觸媒載體，改善觸媒的疏水性特徵，疏水性的提升能延長觸媒在此反應的活性外，同時也能促使甲醇的生成，提高觸媒效率。

對於 CAMERE 反應中的兩階段反應，由於在第一個反應器之逆水合氣觸媒須以不同之觸媒以催化一氧化碳生成，本研究在第一階段逆水合氣反應中觸媒以鐵、鈷、鎳、銅作為反應活性位點，並以 Al_2O_3 及 CeO_2 作為觸媒載體，以開發出能在中溫環境中進行逆水合氣反應之觸媒，並以高一氧化碳選擇率及高二氧化碳轉化率為主要目標，在第二階段甲醇觸媒則使用與一階段反應器相同之修飾過後銅鋅觸媒，並在相同溫度、相同壓力下進行反應，以公平比較兩個反應器之觸媒活性。

第2章 文獻回顧



2.1. 甲醇

甲醇是最理想的能源材料之一，最大的優點是甲醇在常溫常壓下為液體，相較於其他能源更便於輸送及儲存，同時甲醇具備單位體積的高能源密度及單位重量的高能源密度，能作為優秀的能源載體³。此外，甲醇在化學合成上也有很廣泛的應用，甲醇作為反應物能以不同反應合成下生成醋酸、甲基三級丁基醚、二甲醚及甲醛，也用於開發黏合劑、清潔劑、合成地板、溶劑和擋風玻璃清洗液等產品，由此可以甲醇的高商業價值。

2.1.1. 甲醇經濟

近年來，全球暖化的議題受到高度重視，而世界對於能源的使用與碳排放也有更多的限制，在使用傳統的石油燃料時會造成大量的二氧化碳排放量，使得全球暖化日漸加劇，因此，替代傳統石油燃料的新生代乾淨燃料成為了重要目標。然而，在眾多可再生性能源中，都各自具有一些無可避點的缺點，像是風能有著受到天氣條件及每日可利用時間的限制等等。電解水產生氫能是另一個具有發展潛力的可再生能源，工業上可以利用多餘的電力進行電解水以產生大量氫氣作為能源，而氫氣的使用上是非常乾淨的，並不會排放多餘的二氧化碳，但氫氣由於在儲存及輸送上的不便性，因此需要將氫氣轉換為化合物作為能源載體以利於儲存輸送，甲醇就是其中最佳的能源載體，甲醇在常壓下為液體，將氫能轉換成甲醇將當今以石油為基礎的經濟的習慣和基礎設施與未來的可再生能源系統聯繫在一起。並且，甲醇可透過蒸氣重組回氫氣，以方便能源的利用。

近年來，甲醇在能源領域的使用量迅速增長，目前已達到甲醇總產量的 40%，這主要是由於中國將甲醇用作交通燃料的政策。因此，使得在可再生能源上對於甲醇的利用增加了許多可行性，如 Figure 2-1，同時也使得諾貝爾獎得主 George Andrew Olah 提出的“甲醇經濟”成為一個可實現的前景⁴。

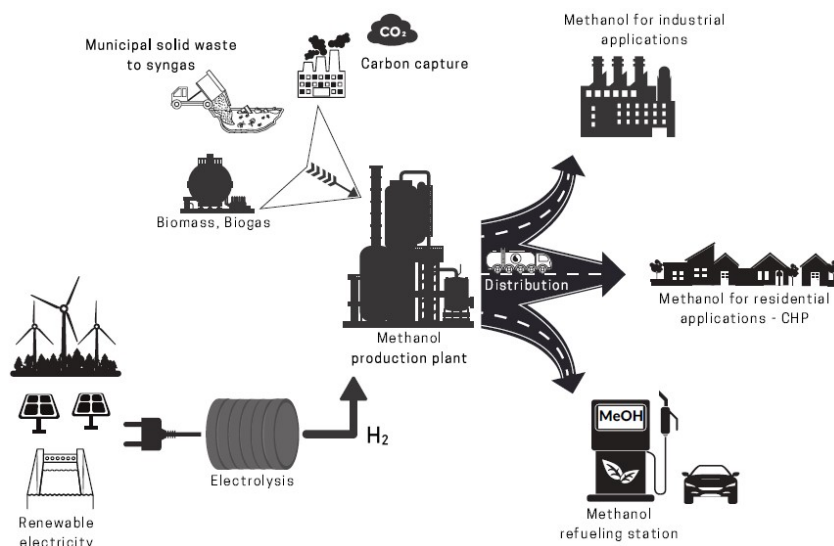


Figure 2-1. The methanol economy⁵

2.1.2. 工業甲醇製程

工業上，目前常見的甲醇製程如 Figure 2-2，首先反應物為石油裂解後之產物、天然氣等等，接著經由蒸氣重組產生合成氣（一氧化碳及氫氣），再以銅鋅觸媒進行甲醇的生成，而後甲醇會有兩種用途，其一是成為燃料進行後續的使用，其一是繼續以其他反應生成特用化學品，提升產物價值。

在常見的甲醇工業製程中，由於本身反應的熱力學上的限制，二氧化碳氫化產甲醇為一放熱反應，因此甲醇生成較傾向於低溫反應下進行，但由於反應本身為觸媒反應，因此需要一定的溫度去使得觸媒產生活性，所以基本上反應溫度為攝氏 230 - 250 度之間，壓力則設定在 30 -100 大氣壓力以提升甲醇產率。

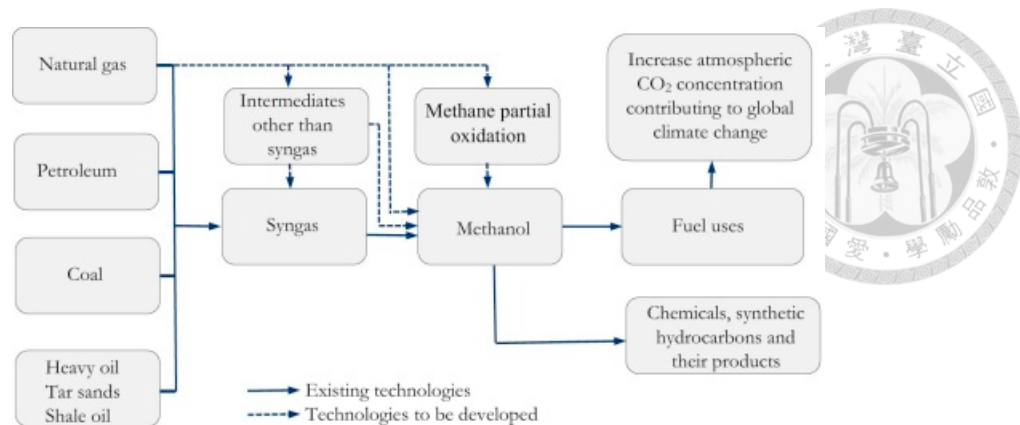


Figure 2-2. Methanol from fossil fuel resources⁶

在工業上的甲醇合成反應器中，主要分為兩類型的反應器：絕熱反應器、定溫反應器。絕熱反應器，以一個冷卻爐內裝設多層的絕熱床，通常反應條件設定在 50-100 大氣壓力及攝氏 270 度，而觸媒主要為銅鋅觸媒（ $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ），並填充在多層的絕熱床上，而在反應過程中通以冷卻氣體進行溫度控制，並以添加與再循環反應合成氣之方式輔助控制反應溫度，從而優化反應器設計。

Figure 2-3 稱為 ICI（Johnson Matthey）低壓轉換反應器，是絕熱反應器中最常見應用於工業上的裝置⁶。

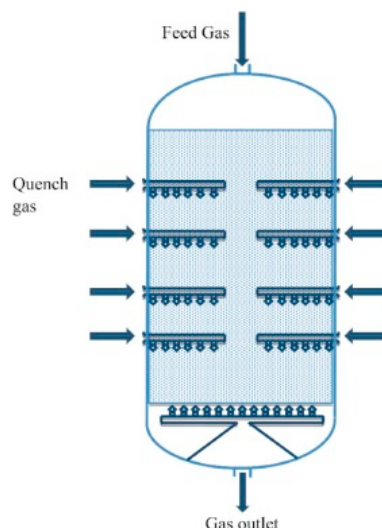


Figure 2-3. ICI low pressure converter⁶

定溫反應器的常見反應器稱為 Lurgi (Air Liquide) 反應器，如 Figure 2-4，此反應器已經被廣泛應用於甲醇的製程當中，尤其是大規模的製程中。此反應器為固定的填充床並以管殼式的反應器設計，觸媒會以填充的方式於反應管內，而冷卻水於殼外以進行溫度控制，此設計能進行吸熱及放熱的反應進行，且能承受一定的高壓環境，正常來說，此反應器的反應條件設定在 50 -100 大氣壓力與攝氏 230 - 265 度。

此反應器也能以兩階段反應器進行反應，首先第一階段反應器進行合成氣轉換成甲醇反應，在第二階段反應器以熱交換器的形式，以保留在第一階段大量放熱的熱量損失，減少能量成本，提升能源效率。

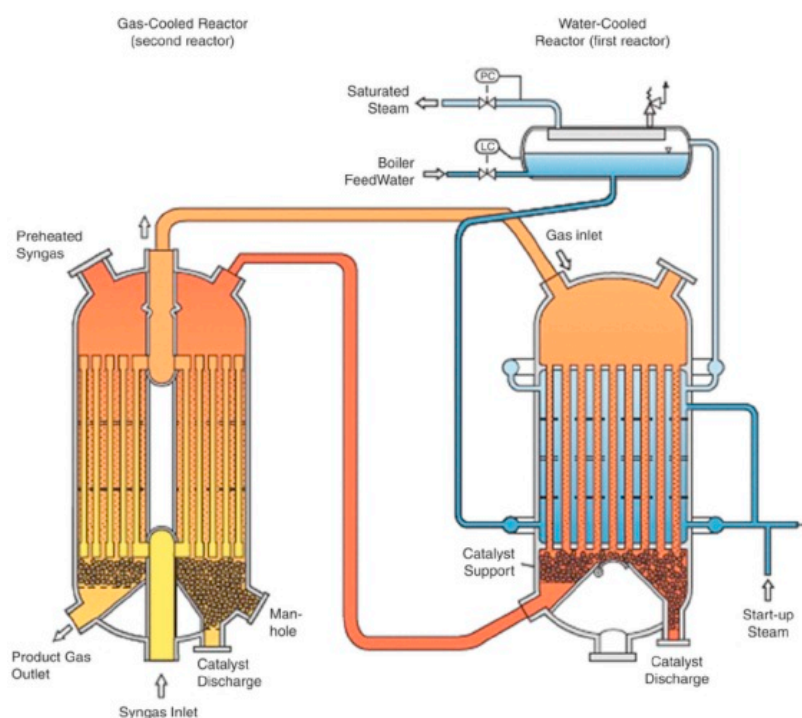


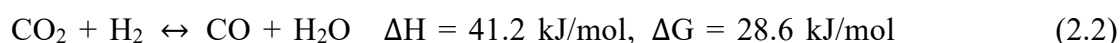
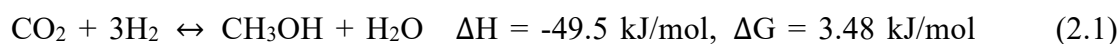
Figure 2-4. Lurgi isothermal methanol converter⁶



2.2. 二氧化碳氫化反應

2.2.1. 二氧化碳氫化產甲醇

二氧化碳氫化產甲醇的研究中，主要的困難為熱力學上的限制，如下的反應式中：



在二氧化碳的氫化產甲醇反應中，如（2.1），此反應為放熱反應，且產物係數減去反應物係數為負數，因此根據勒沙特略原理此反應會傾向於低溫且高壓的反應，而此反應常伴隨著副產物水氣的生成。

在二氧化碳的氫化產甲醇反應中，也同時伴隨著另一個副反應，稱之為逆水合氣反應，如（2.2），此反應為吸熱反應，且產物係數減去反應物係數為零，因此根據勒沙特略原理此反應會傾向於低溫且不受到壓力影響的反應，而此反應常伴隨著副產物水氣及一氧化碳的生成。

綜合以上兩個反應，可得知在進行二氧化碳的氫化產甲醇反應中，除了生成產物甲醇外，會額外產生大量的副產物一氧化碳及水氣，然而一氧化碳和水氣是藉由氫氣反應生成的，這使得經濟價值大幅的下降。同時在此反應中，最常見使用的商用觸媒（Cu/ZnO/Al₂O₃）在反應溫度低於攝氏 250 度時，只能展現很低的二氧化碳轉換率及甲醇產率，然而，若提升反應溫度能提升觸媒效率，但也伴隨著更大量的副產物一氧化碳及水氣生成，使得經濟效率降低。此外，在兩個反應生成的水氣會造成銅鋅觸媒的金屬氧化物沉降聚集，進而造成觸媒失活的現象，降低觸媒使用壽命，因此要如何平衡反應條件是一大難題⁷。



2.2.2. 逆水合氣反應 (RWGS)

逆水合氣反應為一項重要的反應式，在工業以二氧化碳為反應物的程序上，需要先將二氧化碳轉換為一氧化碳，之後以一氧化碳為原料用以進行多碳鏈化合物之合成，而逆水合氣的反應 (2.2) 常常涉及了另一個反應，如下所示：



此反應 (2.3) 為二氧化碳的甲烷化反應，是在進行高溫的二氧化碳氫化反應常常伴隨的副反應，根據勒沙特略原理，此反應在低溫高壓下有利於反應之進行。而與逆水合氣反應 (2.2) 相比，由於逆水合氣反應為吸熱反應且不受到壓力影響，因此在反應進行時，通常以常壓高溫的環境下進行一氧化碳的生成，以避免大量的甲烷副反應。

然而由於逆水合氣反應通常需要進行後續的衍生反應，像是 Fischer - Tropsch 反應，此類型程序的反應溫度範圍為攝氏 200 - 375 度，因此若在高溫的環境下進行逆水合氣反應會造成過多的熱能浪費，造成生產成本的增加，因此，要如何克服逆水合氣反應的熱力學上的限制，嘗試在中溫環境下 (攝氏 650 度以下) 進行反應是目前現行工業上面臨的難題⁸。

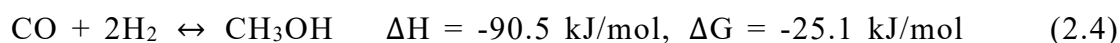
此外，由於在逆水合氣反應中使用的觸媒通常以鐵作為活性金屬，但這類型的觸媒的最大限制就是需要在高溫的環境下 (攝氏 750 度以上) 以維持鐵的還原價態，提供穩定的觸媒轉換效率。而若是使用銅作為活性金屬時，雖然能大大降低觸媒的反應溫度 (攝氏 250 度以上)，但銅經常被水氣毒化失活的現象卻也降低了觸媒效率，在觸媒的改良上仍有許多的發展空間。



2.2.3. CAMERE 反應

在傳統的工程程序上，通常以二氧化碳氫化產甲醇的反應 (2.1)，直接將二氧化碳氫化為甲醇，但此種反應每次的平衡甲醇產率大約為 5–15%，若要提升甲醇產率便需要將未反應之合成氣重新導入反應器 2-5 次，才能達到具有經濟價值的甲醇產率規模。除此之外，在 2.2.1 所述之反應產生的水氣造成觸媒毒化失活之問題也是現行工業上難以解決之難題。

因此，1999 年，Oh-Shim Joo 團隊提出了全新的甲醇製程，稱為 CAMERE 製程，全名為 Carbon dioxide to form methanol via reverse-water-gas-shift reaction，如 Figure 2-5 所示。在此反應中，並非完全利用反應 (2.1) 產生甲醇，而是先將二氧化碳以逆水合氣反應 (2.2) 轉換為一氧化碳，接著利用下面所示的反應式 (2.4) 將一氧化碳氫化為甲醇，CAMERE 反應有兩項優勢，第一項優勢是相較於二氧化碳氫化反應 (2.1)，一氧化碳氫化反應 (2.4) 的 ΔG 為負的，代表一氧化碳氫化反應為一自發反應，且為一個更放熱的反應，使得在反應溫度上有更低溫發展的可能。第二項優勢是因為其為兩階段的反應系統，因此在第一階段逆水合氣反應完成後產生的大量水氣能加以去除後，在進行後續的氫化產甲醇反應，如同 Figure 2-6 所提出之流程圖，在反應中去除水氣能大幅降低了銅鋅觸媒在反應過程中被水毒化的問題，且移除副產物水氣也能更加驅使反應轉換甲醇，提升甲醇產率⁹。



在 Oh - Shim Joo 團隊的研究中，CAMERE 反應相較於傳統利用二氧化碳直接氫化產甲醇的反應可以將甲醇的產率有效提升 29%¹⁰，可見此反應之實際可行性，但 CAMERE 反應仍然有缺點，最大的缺點在於，由於在第一階段逆水合氣反應

需要在高溫下（攝氏 650 度以上）提升一氧化碳的產率及降低甲烷的生成，然而在第二階段甲醇生成卻需要在低溫下（攝氏 250 度以下）進行，這兩階段的反應溫度差將造成額外的熱能浪費，降低了此反應的能源使用效率。

因此本研究將針對此問題進行進一步的改善，將第一階段逆水合氣反應之反應溫度設定在攝氏 350-500 度，反應壓力設定在低壓下進行，嘗試在中溫環境下盡可能提升一氧化碳產率，降低過多的熱量浪費，以提升能源使用效率，而在第二階段以銅鋅觸媒和鈀鋅觸媒為主進行甲醇的轉化，並將 CAMERE 反應之甲醇產率與二氧化碳直接氫化產甲醇之甲醇產率相比較，驗證 CAMERE 反應之可行性。

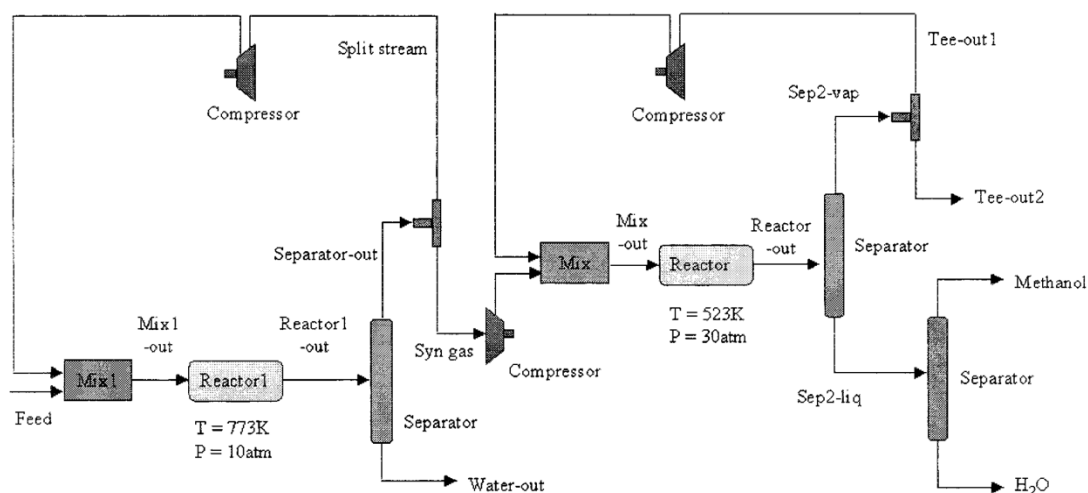


Figure 2-5. Diagram of CAMERE process¹⁰

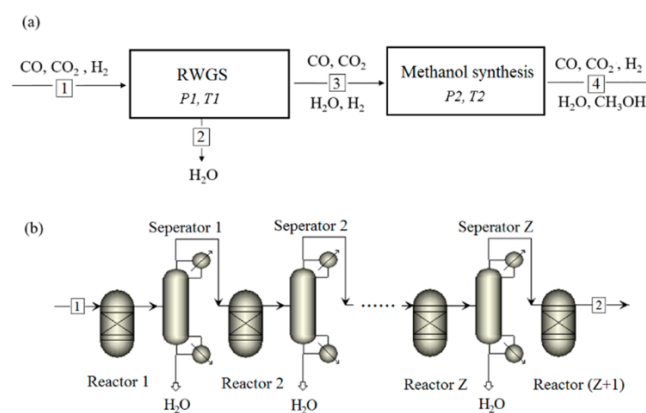


Figure 2-6. Schemes of (a) CAMERE process and (b) modular approach for in situ water removal¹¹



2.2.4. CO 與 CO₂ 氫化反應之影響因子

在一氧化碳氫化反應與二氧化碳氫化反應之比較，在現有文獻中較少被提及，由於在現行工業上主要在高壓環境下以一氧化碳氫化反應生成甲醇，雖然在反應氣中混有少量之二氧化碳，但主要的碳來源仍為一氧化碳。2011 年 L. C. Grabow 等人以模擬模型進行二氧化碳氫化與一氧化碳氫化產甲醇分析，如 Figure 2-7 所示，以四組不同進料條件進行了模擬分析，並探討了一氧化碳濃度、二氧化碳濃度、水氣、氫氣濃度對於最終一氧化碳氫化活性與二氧化碳氫化活性之影響。其模擬之結論得出以下論點：

1. 在反應氣中一氧化碳濃度越高越有利於一氧化碳氫化反應產甲醇，而二氧化碳濃度越高越有利於二氧化碳氫化反應產甲醇。
2. 當反應氣中氫氣濃度越高時，越有利於二氧化碳氫化反應產甲醇，而當氫氣濃度越低時，越有利於一氧化碳氫化反應產甲醇。
3. 當反應氣中混有水氣時，對於二氧化碳氫化反應之影響遠大於一氧化碳氫化反應。
4. 在低壓環境下，二氧化碳氫化反應之活性大於一氧化碳氫化活性，反之在高壓環境下，一氧化碳氫化活性大於二氧化碳氫化活性。

另外，從 (2.1) 與 (2.4) 之反應式中可以推得出，在 (2.1) 之二氧化碳氫化產甲醇中，反應係數比為 4 mole 之反應物可生成 2 mole 之產物。在 (2.4) 之一氧化碳氫化反應產甲醇之反應式中，反應係數比為 3 mole 之反應物可生成 1 mole 之產物。因此，對於壓力之因素，二氧化碳氫化反應是更能夠在低壓下促使反應之發生，由反應式中分析之壓力對於一氧化碳氫化反應與二氧化碳氫化反應之影響與模擬之結果相符合，因此可證實壓力因素對於甲醇生成所需之反應物有著重要之影響。

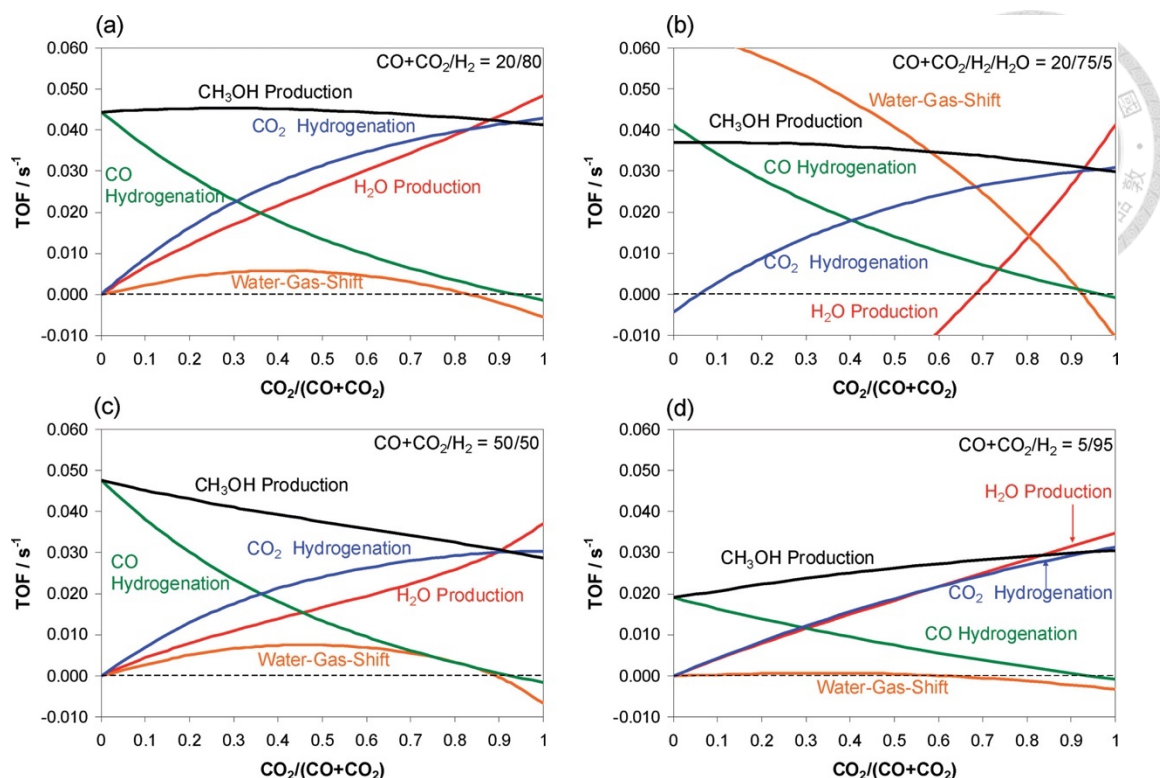


Figure 2-7. The simulation results of CO and CO₂ hydrogenation to methanol P = 75atm, T = 528K. (a) (CO + CO₂)/H₂ = 20/80, (b) (CO + CO₂)/H₂/H₂O = 20/75/5, (c) (CO + CO₂)/H₂ = 50/50, and (d) (CO + CO₂)/H₂ = 5/95¹²

2.2.5. 工業化發展

2009 年諾貝爾獎得主 George Andrew Olah 對“甲醇經濟”提出了更進一步的解釋，強調利用化學反應循環回收二氧化碳為甲醇，提供一個可再生性、碳中和、有效輸送的燃料，以利於有效的使用可再生能源¹³，並且 George Andrew Olah 所屬公司 Carbon Recycling International 在 2009 年設廠於冰島，其工廠利用冰島天然的地熱資源電解水所產生的氫能，與利用碳捕捉技術所捕獲的二氧化碳進行氫化反應，產生甲醇以利於後續利用。其工廠在 2015 年的產能已可以達到 4000 噸/年，其使用的商用觸媒為銅鋅觸媒，反應的條件為攝氏 250 度及 10 MPa。

至今，甲醇工業已經遍佈世界各地，在亞洲、北美洲、南美洲、歐洲、非洲、中東都有大型的商業化甲醇工業，全球合計約有 90 座甲醇化學工廠，並提供了

每年 138 億升的產量。

如 Figure 2-8 所示，甲醇的每年需求量也逐年攀升，在 2020 年已經達到了每年 91 億升的需求量，且持續有上升的潛力。主要的需求國家為中國，中國在政府政策下鼓勵以甲醇作為氫能的能源載體，加上近年來工業的持續蓬勃發展，使得能源需求大幅上升，也帶動甲醇的需求量。

在甲醇的原料上，工業主要以天然氣、焦炭、工業廢氣以回收成甲醇，並使用甲醇作為後續特用化學品的原料或成為能源載體以利輸送。

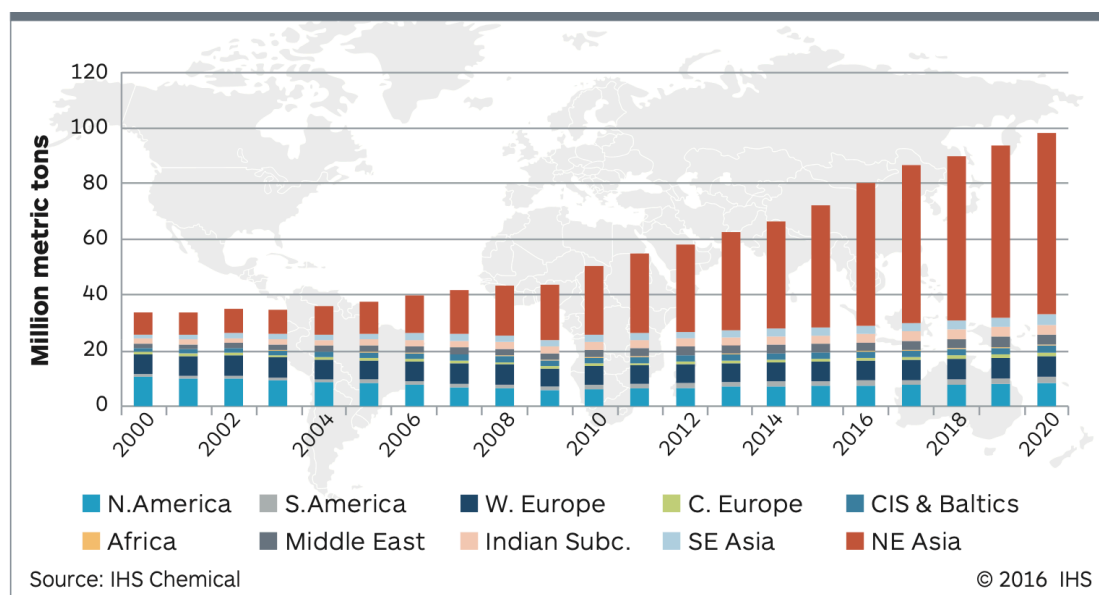


Figure 2-8. World methanol demand by region¹⁴



2.3. 二氧化碳氫化產甲醇觸媒

2.3.1. Cu/ZnO/Al₂O₃

2.3.1.1. Cu/ZnO/Al₂O₃ 介紹

早在 1960 年代，Cu/ZnO/Al₂O₃ 觸媒就被應用於一氧化碳氫化產甲醇的工業上，主要以反應條件 50 - 100 大氣壓力及攝氏 240 - 260 度進行二氧化碳直接氫化產甲醇 (2.1)，並達到了 99 % 的甲醇選擇率及 75 % 的能源使用效率。此外，Cu/ZnO/Al₂O₃ 也被應用於逆水合氣反應 (2.2)，在高溫反應溫度下產生一氧化碳以利於合成氣使用。

目前商用改良後的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 觸媒主要成分為 50 - 70 % CuO、20 - 50 % ZnO 及 5 - 20 % Al₂O₃，其中 CuO 及 ZnO 為此觸媒的主要活性位點，以 CuO 均勻混摻 ZnO 來促進還原過後金屬 Cu 的穩定性，使其具有高甲醇產率的特性，Al₂O₃ 為促進劑的金屬氧化物，常常部分被其他金屬氧化物給取代，例如：Cr₂O₃、MgO 及其他珍貴金屬氧化物。此類金屬氧化物觸媒在反應前須以氫氣在攝氏 190 - 230 度加以活化，以使觸媒中的 CuO 完全還原為金屬 Cu 並均勻分散在 ZnO 及 Al₂O₃ 上¹⁵。

Cu/ZnO/Al₂O₃ 經常被誤會為載體系統的觸媒，然而這是不正確的，從觸媒的成分比重可以發現，CuO 所佔的比重是遠遠高於 ZnO 和 Al₂O₃ 的比重，因此 Cu/ZnO/Al₂O₃ 為一種複合金屬氧化物之觸媒，而觸媒的活性表現受到銅鋅莫耳數比、促進劑、及銅金屬的均勻散佈程度影響。



2.3.1.2.Cu/ZnO/Al₂O₃ 合成

在工業上，Cu/ZnO/Al₂O₃ 主要以共沈澱的方式合成。在共沈澱的合成當中，需以金屬前驅物混合溶劑成金屬前驅物水溶液，接著以鹼性的化合物來調整 pH 值到目標酸鹼值，便可以使金屬前驅物逐漸沈澱成為金屬氫氧化物，待 pH 值穩定後需經過一段時間的老化程序（aged time），通常老化時長為 1 至 2 小時，以使金屬氫氧化物能完全反應穩定，之後經過清洗、乾燥、鍛燒後，便能完成商用觸媒的製備。

如 Figure 2-9，在以共沈澱的合成方法製備觸媒時，通常有兩個重要因素會影響觸媒活性：溫度及 pH 值。在 pH 值上，指的是在進行共沈澱過程中的最終前驅物水溶液 pH 值，由於不同的金屬離子會有不一樣的沈澱 pH 值，而最終的水溶液 pH 值需要配合各個金屬水溶液的沉澱 pH 值，以確保所有的金屬離子都已經沈澱為金屬氫氧化物。在溫度上，由於不同的溫度會影響到前驅物水溶液中的化合物發生不同的反應，並且溫度也會大大影響水溶液對於金屬前驅物的溶解度，因此要如何控制溫度到合適的範圍內也是一項重要的課題¹⁵。

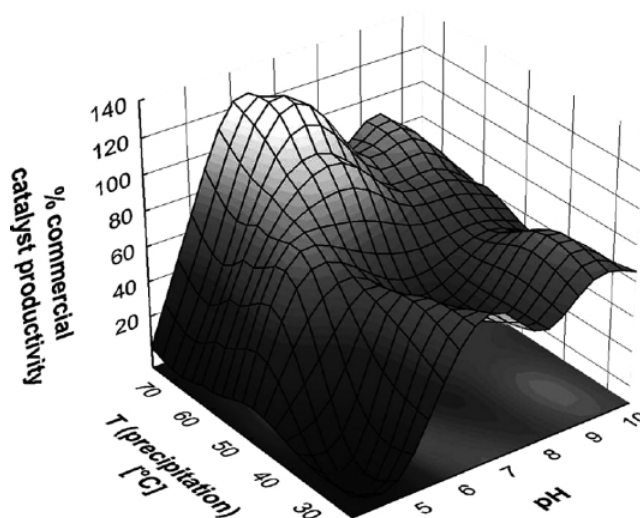


Figure 2-9. Dependence of catalyst activity in co-precipitation method¹⁵



2.3.1.3. Cu/ZnO/Al₂O₃ 改質

在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 的改質上，許多研究團隊針對不同的面向進行改質。

在成份上的改質上，由於氧化銅被視為此觸媒的主要活性位點，且具備吸附氫氣及活化氫氣的能力，使氫化反應得以進行的重要物質，而氧化鋅被視為此觸媒的共觸媒，能幫助氧化銅的穩定性，且與氧化銅能產生強大的協同效應，也是不可或缺的化合物，因此決大部分的成份改質著重在氧化鋁的取代上，氧化鋁在此觸媒的重要性上一直有很大的爭議，多數人認為氧化鋁能提供良好的熱穩定性且在工業上的成本低廉，是一個提供不錯的物理促進劑角色，也因此諸多研究便以取代氧化鋁作為改質重點¹⁶。在 Figure 2-10 中 N Narkhede 等人以 Ga₂O₃、In₂O₃ 取代 Al₂O₃，在研究結果中得出 Al₂O₃、Ga₂O₃ 能對於 ZnO 產生協同效應，提供更佳的還原性，幫助 ZnO 的晶體上產生氧缺陷，促進 Cu 及 ZnO 的協同效應，使二氧化碳氫化反應產甲醇的產率上升，然而 Ga₂O₃ 在氫化反應中的穩定性不佳，使得整體產率會持續因為銅失活而下降，而 In₂O₃ 在反應過程中會與銅反應產生 CuIn 合金，並阻擋住 ZnO 產生氧缺陷的機會，使得 Cu 及 ZnO 的協同效應下降，使得二氧化碳氫化反應產甲醇的產率下降¹⁷。

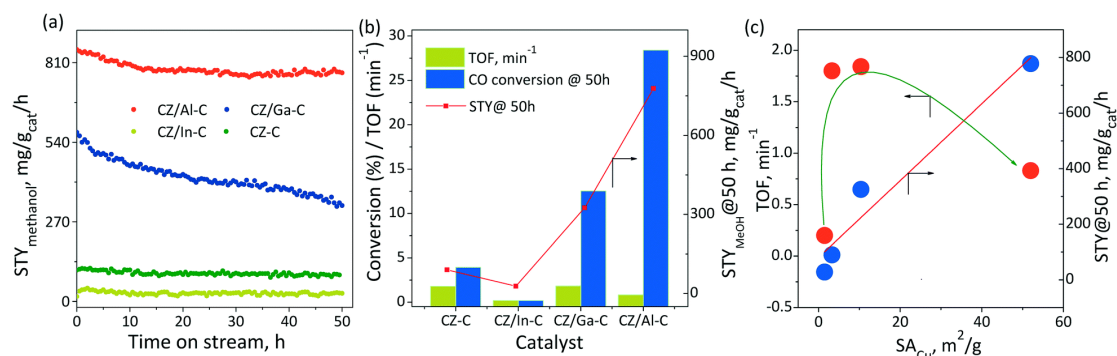


Figure 2-10. (a) methanol yield (b) conversion and (c) stability of using Al₂O₃, Ga₂O₃ and In₂O₃ as Cu/ZnO catalyst promoter¹⁷

在 Figure 2-11 中 F Arena 等人以 CeO_2 、 ZrO_2 取代 Al_2O_3 ，並以反向滴定共沈澱的合成方法合成觸媒，探討觸媒在不同壓力、不同溫度下對甲醇產率及二氧化碳轉化率的影響，由研究結果發現， ZrO_2 能使得金屬銅在觸媒表面的分散程度提升，使得單位重量的觸媒擁有更高的金屬銅表面積，提升二氧化碳轉化率及甲醇產率，而 CeO_2 使金屬銅的分散程度下降，使金屬銅的比表面積下降，但對於觸媒的穩定性上能大大提升¹⁸。

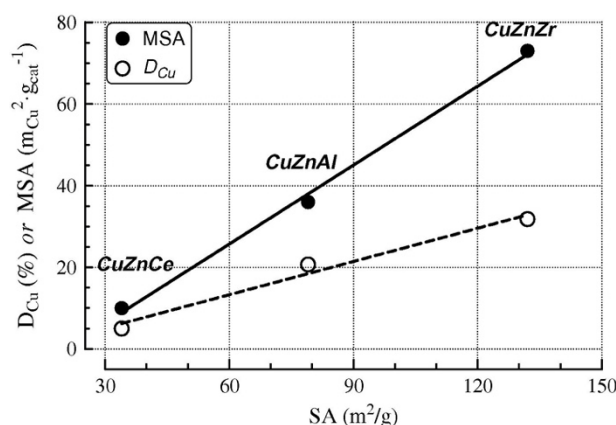


Figure 2-11. Influence of surface area (SA) on dispersion (D_{Cu}) and metal surface area (MSA) of catalyst¹⁸

此外，有一部分的研究認可 Al_2O_3 具有高比表面積及熱穩定度的特性，且與 ZnO 有協同效應以增加 ZnO 的氧缺陷，因此研究保留一定比例的 Al_2O_3 ¹⁶，探討取代一部分 Al_2O_3 對於觸媒的活性影響，包含了 ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 Ga_2O_3 、 SiO_2 等等，其中大部分的研究發現， ZrO_2 能改善金屬銅在觸媒表面的分散均勻程度¹⁹， SiO_2 能促進觸媒的整體熱穩定性²⁰，而 Cr_2O_3 及 Ga_2O_3 能增加金屬銅在觸媒表面的總比表面積²¹。Figure 2-12 中，Marios Kourtelesis 團隊以 La_2O_3 取代 Al_2O_3 ，並比較不同的取代比例來分析對觸媒活性的影響，研究成果發現以 50 % 的比例取代 Al_2O_3 ，能影響觸媒的表面鹼基強度的分佈，並促進活性位點銅金屬在反應期間的成形，此研究以化學吸附實驗進行佐證，提供了有力的證據已進行後續的研究²²。

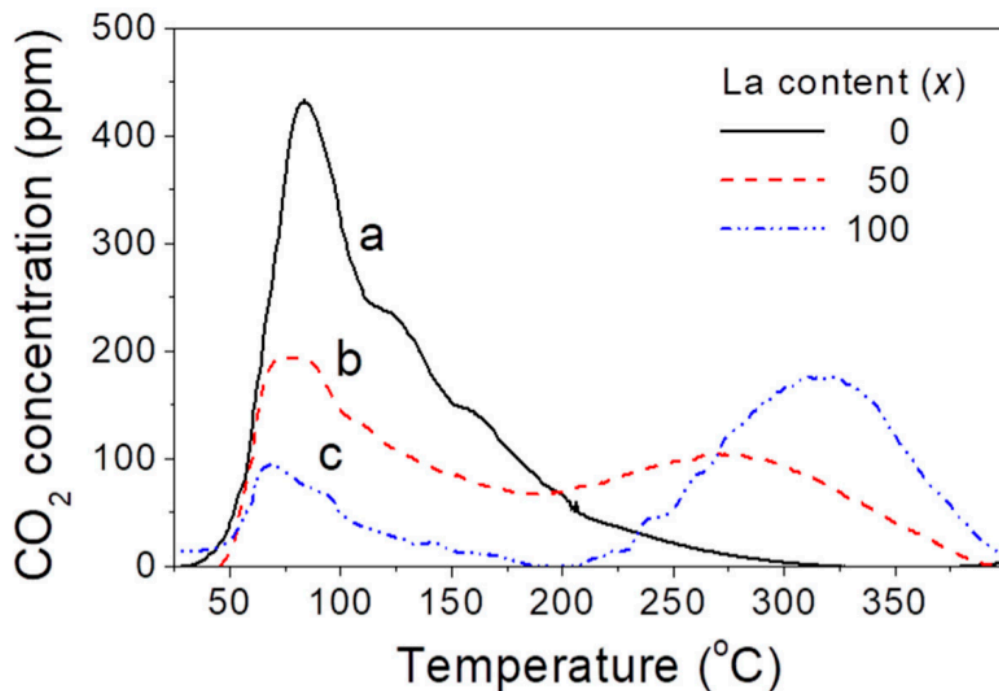


Figure 2-12. CO₂ temperature – programmed - desorption (TPD) profiles obtained from CZA - Lax catalysts: (a) $x = 0$; (b) $x = 50$; (c) $x = 100$ ²²

除了研究不同金屬氧化物對於銅鋅觸媒的影響以外，本質上為反應活性位點的氧化銅及氧化鋅的比例也是研究的一個重點。Figure 2-13 中 Consuelo Alvarez Galvan 團隊以不同莫耳數比例的氧化銅與氧化鋅合成銅鋅觸媒，並用傳統的共沈澱合成步驟以公平比較觸媒。研究的成果發現當氧化鋅的莫耳比例越高時，觸媒的前驅物會呈現柱狀的結構，而當氧化銅的莫耳比例越高時，觸媒的前驅物會呈現片狀的結構，並反映在觸媒的總比表面積，當氧化銅的莫耳比例高時，觸媒總比表面積會因結構上的變化而下降，對於觸媒活性上，氧化銅莫耳比例高的觸媒擁有較佳的二氧化碳氫化能力，這重複應證了二氧化碳氫化活性是奠基在氧化銅與氧化鋅的高協同效應²³。

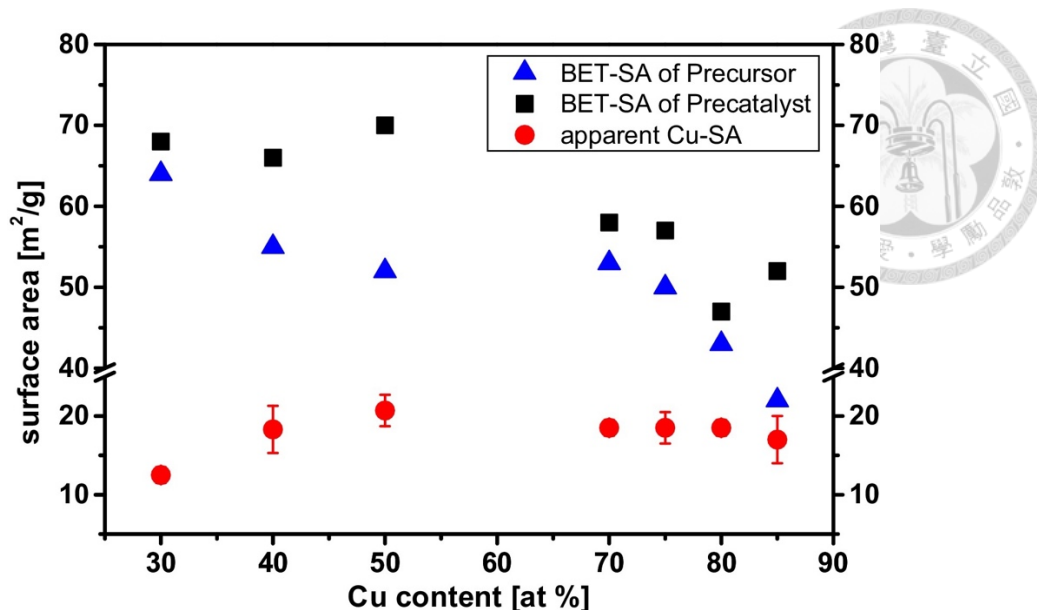


Figure 2-13. Crystallite sizes of CuO and ZnO as a function of Cu content and the BET-SA²³

另外，一部分的研究團隊保留 Cu/ZnO/Al₂O₃ 的組成，研究添加其他額外鹼性金屬促進劑的改良，經由成果推論，K 與 Cs 為主要的額外鹼性金屬促進劑的最佳選擇。Jie Sun 團隊先以傳統共沈澱方法合成 Cu/ZnO/Al₂O₃ 觸媒，接著利用初濕含浸法 (incipient wetness impregnation method) 添加 K 及 Cs 金屬於觸媒表面，其結果發現利用 Cs 作為額外鹼性促進劑能提升金屬銅在觸媒表面的穩定度，使銅的粒子尺寸縮小達到更好的均勻散布程度，進而提升觸媒對於甲醇的選擇率，並抑制其他副產物的生成²⁴。



2.3.2. Pd/ZnO

2.3.2.1. Pd/ZnO 介紹

Pd 最早被作為銅鋅觸媒的促進劑，被視為能在二氧化碳氫化成甲醇的反應中扮演維持金屬銅的還原態的角色，這是因為 Pd 具有能吸附氫氣且造成 Hydrogen Spillover 的能力，使得被游離的氫原子能與金屬銅反應而維持金屬銅的還原態以避免觸媒失活。同時，Pd 也是一個二氧化碳氫化觸媒的活性位點，其氫化後的產物取決於金屬氧化物載體及其餘促進劑。

其中，以 Pd 附著在 ZnO 的表面形成的 Pd/ZnO 觸媒，對於二氧化碳氫化產甲醇反應具備極高的活性及選擇率，此觸媒的反應活性位點為經過還原過後形成的鈀鋅合金 (PdZn alloy)，Figure 2-14 中根據 Min Wei Tew 等人的研究，鈀鋅合金在氫氣還原的環境下，首先在攝氏 100 度下就會開始在表面形成，接著隨著溫度上升至攝氏 350 度以上後，會形成團聚穩定的鈀鋅合金，並持續穩定存在於觸媒當中²⁵。在反應的過程中，鈀鋅合金具備高穩定度以維持甲醇的高選擇率，而常見的副產物一氧化碳則會因為金屬鈀而反應生成。

與傳統的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 觸媒比較，Pd/ZnO 觸媒具有較高的甲醇選擇率，且在二氧化碳的轉化率上也具備相同的水平，因此常常被視為是另一個較有發展性的觸媒體系。此外，Pd/ZnO 的合成方式相對簡單，並不太需要特別的合成步驟來幫助觸媒活性，也是一大優勢。

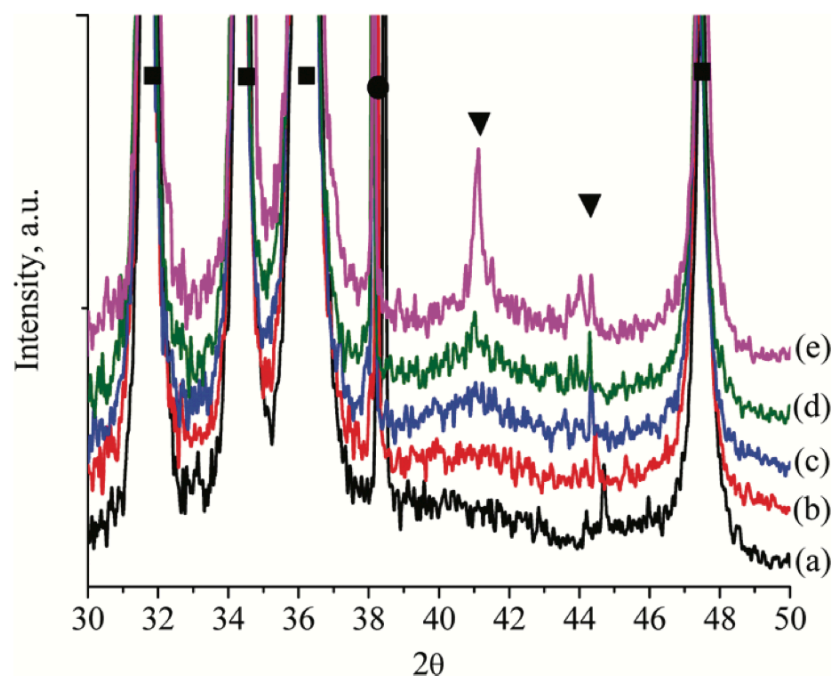


Figure 2-14. In situ XRD patterns of the Pd/ZnO after reduction.(▼)PdZn, (■)ZnO
(a) calcined, (b) 100 °C, (c) 250 °C, (d) 300 °C, and (e) 350 °C

2.3.2.2. Pd/ZnO 的合成

Pd/ZnO 主要以初濕含浸法 (incipient wetness impregnation method) 合成，將金屬鈀的前驅物化合物均勻溶解於溶劑中，並以滴管緩慢含浸於 ZnO 的表面上，再經由乾燥、鍛燒完成觸媒製備。

Pd/ZnO 另外以膠體穩固法 (sol-immobilization) 來合成，首先將金屬鈀的前驅物化合物均勻溶解於聚乙烯醇水溶液中，接著加入含有硼氫酸鈉的水溶液中還原金屬鈀以形成膠狀的溶液，待混合均勻後倒入 ZnO 使得金屬鈀附著於其上，而後經由乾燥後便完成了觸媒製備。Figure 2-15 中 H Bahruji 等人以膠體穩固法合成 Pd/ZnO 觸媒，並發現經由膠體穩固法合成 Pd/ZnO 有助於金屬鈀更均勻分散於 ZnO 表面，形成更小粒子半徑的金屬鈀，提高觸媒在反應過程中的接觸面積，並提升觸媒對於甲醇的選擇率及轉化率²⁶。

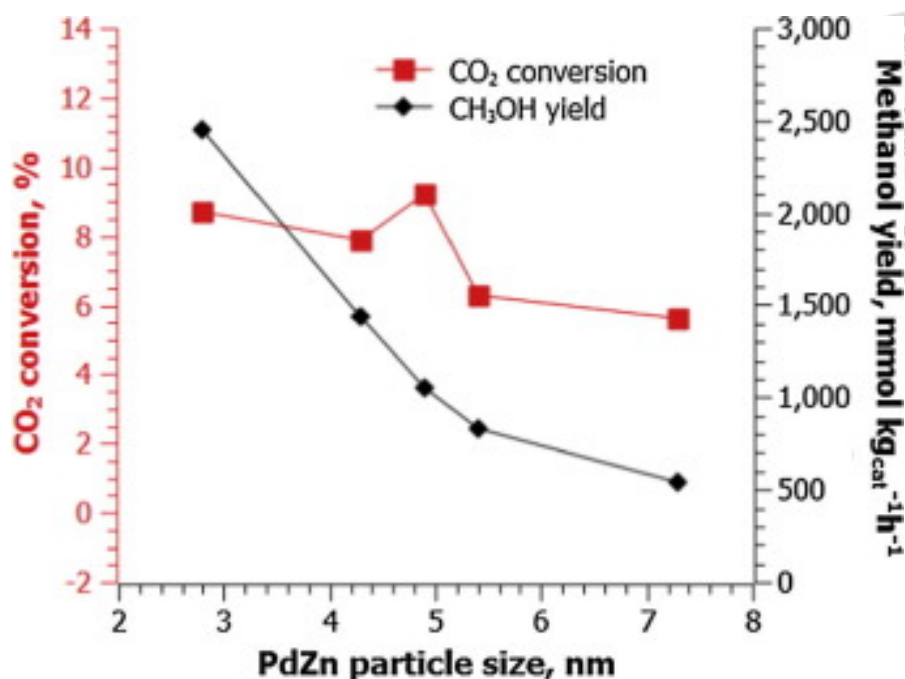


Figure 2-15. CO₂ conversion and methanol yield relationship with Pd/ZnO diameter prepared by sol immobilization method²⁶

2.3.2.3. Pd/ZnO 的合成變因

在 Pd/ZnO 觸媒的製備中，雖然合成的方法相對簡單，但仍舊在合成上面有許多變因值得研究及探討。Figure 2-16 中 J. Diez-Ramirez 等人以初濕含浸法法製備 Pd/ZnO 觸媒，並對合成中的各個參數進行探討，包含：金屬鈰的前驅物、鍛燒的升溫速率、還原溫度、金屬鈰的含浸重量比例²⁷。

首先在合成上使用不同的金屬鈰前驅物 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 及 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，在進行觸媒鑑定後發現，若是使用了含有氨基的前驅物會使得觸媒在鍛燒過程中容易形成金屬鈰，並且在還原階段時阻礙鈰鋅合金的形成，導致失去甲醇的選擇率，大量提升一氧化碳副產物的選擇率。

在鍛燒的升溫速率上，分別比較了 1 °C/min、5 °C/min，由研究結果發現，在使用較低的升溫速率將得到較高的比表面積及孔徑，這改變來自於在低的升溫速率將使得 ZnO 被前驅物中的硝酸根部分反應而溶解，導致結構上的改變。這也反映在了 Pd alloy 及 metallic Pd 的形成，根據 TEM 的結果顯示，高升溫速率所

合成的觸媒擁有更高的 PdZn alloy 結晶性，代表 PdZn alloy 在觸媒中擁有更強的結晶，也促使其擁有更好的甲醇選擇率。

在還原溫度上，從三種不同的還原溫度 623K、698K、773K 中比較觸媒發現，當還原溫度上升有助於形成較高結晶性的 PdZn alloy，使得觸媒表現出對甲醇的高選擇率、一氧化碳及甲烷的低選擇。

最後對於金屬鈰的含浸重量比例上比較 10 wt%、18 wt%的觸媒，由實驗中發現當總含浸重量比例上升，有助於提高還原過程中 PdZn alloy 的形成，促使更多的活性位點產生，使甲醇的產率及二氧化碳轉化率提高。

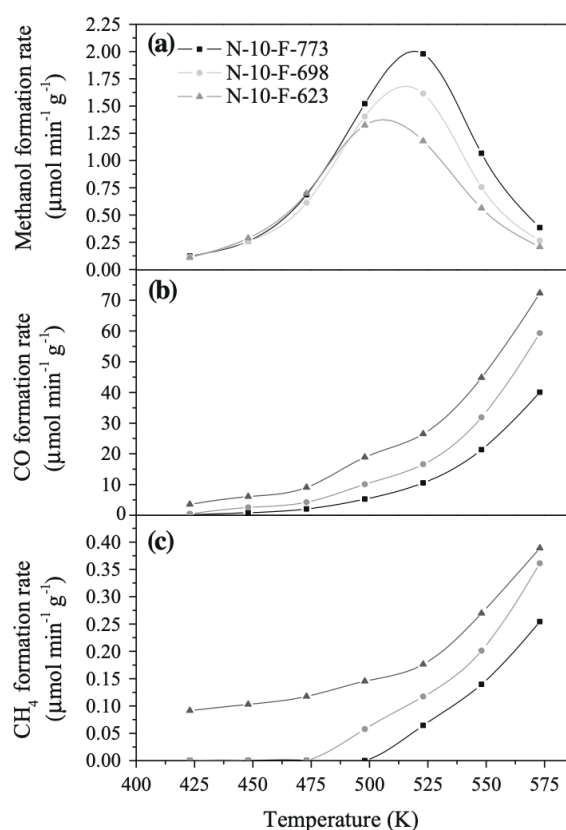


Figure 2-16. Methanol yield, CO yield and methane yield of Pd/ZnO catalyst with different reduction temperature²⁷



2.4. 逆水合氣觸媒

2.4.1. 逆水合氣觸媒概述

近年來對於逆水合氣觸媒的研究日益劇增，對於逆水合氣的觸媒，主要的組成分為活性位點、金屬氧化物載體。活性位點以鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、銅 (Cu)、鈱 (Ru)、銠 (Rh) 最具有對二氧化碳及一氧化碳氫化反應的活性，這些活性金屬也是建構商業觸媒中重要的成分²⁸。金屬氧化物載體是為了增加觸媒整體的總比表面積，並使活性位點能夠附著於其表面，使二氧化碳氫化反應能夠發生，因此逆水合氣觸媒主要為微孔尺寸的載體型觸媒，常見的金屬氧化物載體為 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 ，以維持活性位點的穩定性避免在反應過程中因沉降而失活²⁹。

除了比較特別的氧化銅觸媒體系，這些逆水合氣的觸媒主要都是以活性位點負載於金屬氧化物載體上的觸媒體系，而觸媒的表現往往與活性金屬與載體間的交互作用力有很大的關聯性，近年來有許多研究分別對於活性位點及金屬氧化物載體分析，想更了解每個活性金屬的特性。Table 2-1 中 Robin Mutschler 等人以 Fe、Co、Ni、Cu 四種活性金屬混於二氧化矽玻璃珠，填充於反應填充床上進行二氧化碳氫化反應，以分析在沒有金屬氧化物載體時活性金屬的活性表現，其反應成果顯示出 Fe 對於一氧化碳有著高選擇率，Co 對於甲烷有著高選擇率，而 Ni 對於甲烷有著高選擇率但同時也會產生一部分的一氧化碳，Cu 在沒有金屬氧化物載體下並沒有顯著的活性表現，而進一步分析 Fe、Co、Ni 三種活性金屬負載於 Al_2O_3 後的觸媒表現，發現 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有最低的活化能，使二氧化碳氫化反應能夠更容易催化³⁰。

Table 2-1. Maximal CO₂ conversion, product yields and selectivity on Fe, Co, Ni, Cu catalyst. *CO₂ conversion over Cu is similar to empty reactor³⁰

Catalyst	Catalyst mass [g]	Space Velocity [h ⁻¹]	Max CO ₂ conversion		Max CH ₄ yield		Max CO yield		SCH ₄ [%] At XCO ₂ max	
			T [K]	XCO ₂ [%]	T [K]	Y [%]	T [K]	Y [%]		SCO [%]
Fe	1.0	1166	813	26.7	813	4.2	813	22.4	15.9	84.1
Co	1.0	965	661	71.2	661	70.2	817	6.9	98.6	1.4
Ni	1.0	956	792	54.7	786	43.8	829	18.2	79.9	20.1
Cu	1.0	1200	805	58.9	653	1.2	805	58.0	1.6	98.4
Ru/Al ₂ O ₃	0.190	5305	652	74.7	652	73.4	813	26.2	98.8	1.2

而有些研究也對於逆水合氣的觸媒機制進行了解釋，Figure 2-17 中 Shyam Kattel 等人以 Density functional theory (DFT) 計算逆水合氣反應發生時的活化能變化，並提出了二氧化碳在氫化反應發生時會被金屬氧化物載體活化而吸附於其上，使得二氧化碳的碳與金屬產生鍵結，二氧化碳的氧與部分還原的金屬陽離子產生鍵結，而氫氣會於活性位點的金屬發生游離的現象，因而產生 Hydrogen spillover 使活化氫由金屬活性位點至金屬氧化物的二氧化碳發生氫化反應。在這個反應機制下，金屬氧化物載體的特性會決定反應的催化成功與否，金屬氧化物除了具備直接參與二氧化碳的吸附能力外，還原性也是一個重要參數，當金屬氧化物容易被還原時，會在表面形成氧缺陷以提供二氧化碳的活性吸附位點，使得觸媒產生強的二氧化碳吸附力，以克服氫化反應的困難²⁸。

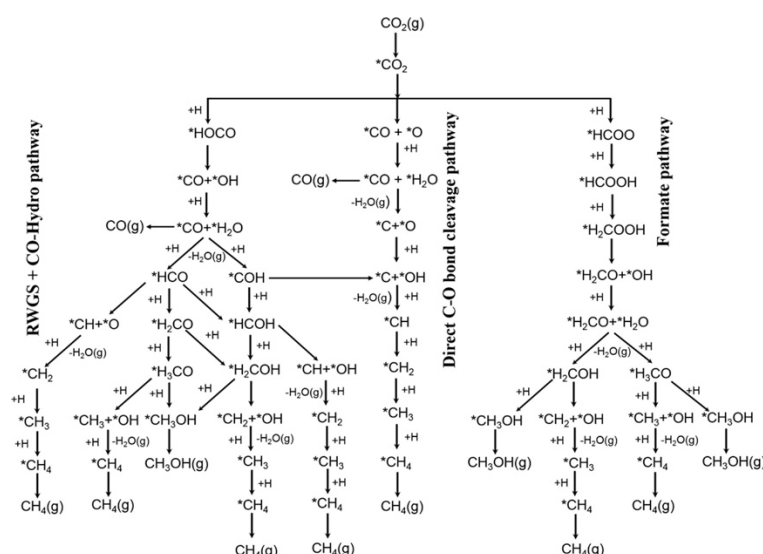


Figure 2-17. Possible reaction pathways of CO₂ hydrogenation to CO, CH₃OH, and CH₄. *(X) indicates adsorbed species²⁸



2.4.2. 逆水合氣觸媒合成

根據 2.4.1 的介紹，吾人根據文獻中的搜集，並以在攝氏 500 度以下反應並達到最高的一氧化碳產率及最小化副產物甲烷為目標進行觸媒的篩選，並挑選出了以下四種觸媒作為逆水合氣觸媒的候選觸媒：2 %Co/CeO₂、NiCu/Al₂O₃、FeCuCs/Al₂O₃、commercial Cu/ZnO/Al₂O₃。

2 %Co/CeO₂ 是以共沈澱的合成方法將 Co 混摻於 CeO₂ 的載體中的金屬氧化物觸媒，Figure 2-18 中 Luhui Wang 等人經由研究不同重量比例的 Co 混摻於 CeO₂ 載體中發現，2 %總重量比例的 Co 混摻於 CeO₂ 可以達到最高的一氧化碳選擇率，並維持一定的二氧化碳轉化率，並透過 XRD、SEM 等觸媒鑑定分析出在 2 %的 Co 觸媒能使 Co 金屬高度均勻分散至 CeO₂ 的載體上，在反應過程中能維持 Co 的活性，避免 Co₃O₄ 的團聚而失活，在文獻中以攝氏 500 度下反應能達到 25 %的二氧化碳轉化率及 100 %的一氧化碳選擇率，對於逆水合氣的反應表現極為出色³¹。

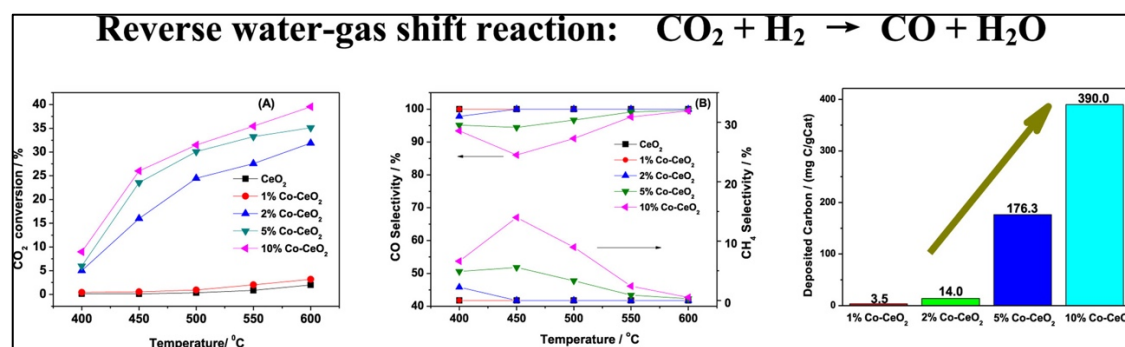


Figure 2-18. CO₂ conversion, selectivity and carbon deposition for CeO₂ and Co/CeO₂ catalysts³¹

Figure 2-19 中 Lidan Deng 等人選擇以 Ni 及 Cu 作為活性金屬含浸於商用的 Al₂O₃，合成出典型的雙金屬載體型觸媒 NiCu/Al₂O₃，文獻中首先以不同金屬莫耳比例合成觸媒：Cu、Ni₃Cu₇、NiCu、Ni₇Cu₃、Ni，經由反應測試結果雙金屬載

體型觸媒表現出更好的二氧化碳轉化率，這來自於 NiCu 的合金活性位點能吸附更多的二氧化碳及氫氣，使反應更能催化，使二氧化碳氫化反應發生。在比較不同莫耳比例的觸媒中，加入一定比例的 Cu 能有效增加觸媒二氧化碳的轉化率，並維持 70 % 以上的一氧化碳選擇率。此外，經由比較不同的還原溫度時，發現在越高溫度下還原觸媒容易使活性金屬產生團聚的現象，而使得活性金屬的分散程度降低，導致一氧化碳的選擇率下降。最後，此研究以 NiCu/Al₂O₃ 在攝氏 400 度下進行還原並以攝氏 400 度下反應達到了 30 % 二氧化碳轉化率及 80% 一氧化碳選擇率³²。

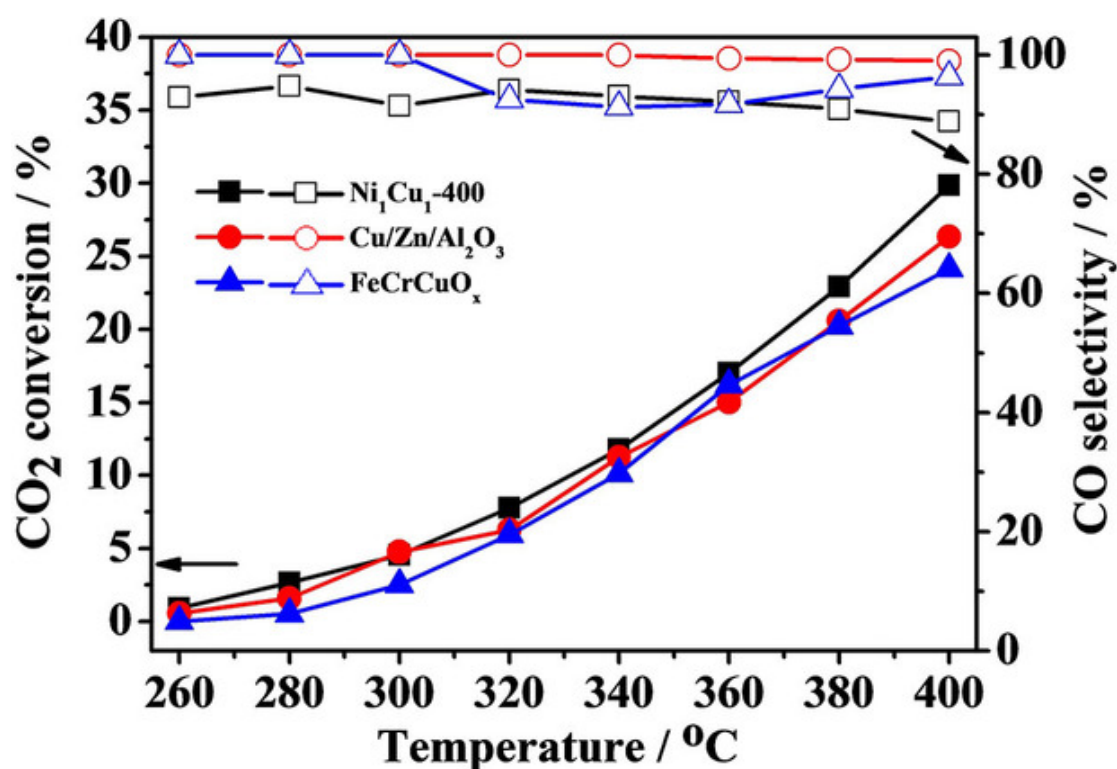


Figure 2-19. CO₂ conversion and CO selectivity of NiCu-400 compared to commercial Cu/Zn/Al₂O₃ and FeCrCuO_x. (Reaction conditions: atmospheric pressure, WHSV=60,000 mL/g/h, CO₂:H₂ ratio=1:4)³²

Figure 2-20 中 L. Pastor-Pérez 等人以 Fe、Cu 作為金屬活性位點含浸於商用 Al₂O₃ 上，並選用 Cs 金屬修飾氧化鐵的還原性，開發出適合在中溫環境下具有逆水合氣活化能力的 FeCuCs/Al₂O₃ 觸媒。在研究提及 FeCu 的雙金屬系統下，Cu

具有能穩定 Fe 的功用，並產生協同效應使在反應過程中 Fe 能穩定得活化，使二氧化碳氫化反應發生，而 Cs 金屬的加入能提升觸媒表面的鹼基位點以提升整體二氧化碳的轉化率，同時在 Cs 金屬的加入下，能抑制副反應甲烷的生成，使在攝氏 400 度至 700 度下的二氧化碳氫化反應都傾向發生逆水合氣反應，使一氧化碳的產率有顯著的提升，文獻提及 FeCuCs/Al₂O₃ 觸媒在 500 下反應能達到 60 % 的二氧化碳轉化率及 100 % 的一氧化碳選擇率⁸。

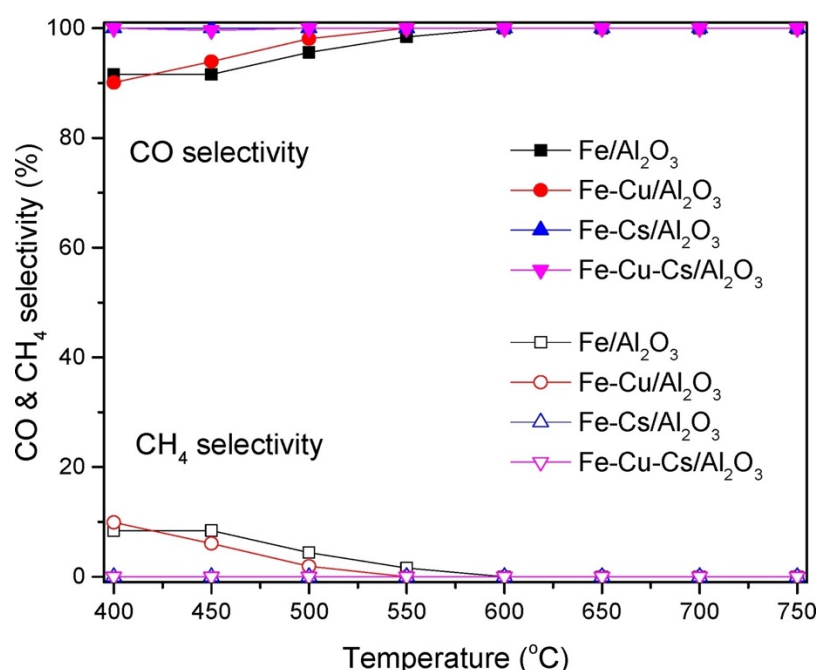


Figure 2-20. CO selectivity and complimentary CH₄ selectivity for Fe/Al₂O₃, Fe-Cu/Al₂O₃, Fe-Cs/Al₂O₃ and Fe-Cu-Cs/Al₂O₃⁸

Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ 是由友和貿易代為進口的 Alfa Aesar 公司生產之產品，其中成分包含重量比例 63.6 % 的 CuO、24.6 % 的 ZnO、9.9 % 的 Al₂O₃、1.3 % 的 MgO，經由計算過後銅鋅鋁的莫耳比率為 8:3:1，其觸媒適用於進行二氧化碳之氫化反應，包含甲醇生成及逆水合氣反應。



2.5. 六方氮化硼 (h-BN)

2.5.1. 六方氮化硼之介紹

氮化硼 (BN) 是由一個硼原子及一個氮原子鍵結而成，在近年來逐漸受到高度的重視，其原因來自於天然的特性。一般來說氮化硼主要有三種不一樣的晶體結構：與石墨相似之六方體 (h-BN)、與鑽石相似之立方體 (c-BN)、與纖鋅礦結構 (w-BN)，在這三者之中，h-BN 是在常溫常壓的環境中最穩定的結構。

h-BN 具有典型的層狀結構，非常類似於石墨的晶型，以交替的硼原子及氮原子產生強大的共價鍵之二維層狀結構，但不同於石墨的是，h-BN 層與層之間以硼原子相接，使得 h-BN 有著較強的極性。也因為獨特之結構，h-BN 有著很高的機械強度和優良之導熱性，對於在電力學、光學和化學應用上也具有很高的應用價值，例如因為 h-BN 之 π 鍵中的 electron-delocalization 現象，造成很大的電子帶隙，並使得 h-BN 具有電絕緣性及無色外觀之特性，經常應用於絕緣和導熱填料、介電層、化妝品等應用上。此外，h-BN 的高度熱穩定性及化學穩定性也廣泛應用於工業中的高溫坩堝、抗氧化潤滑劑、保護塗料等³³。

在本研究中，吾人看重 h-BN 具有顯著的疏水性特徵，並同時具有優秀之熱穩定性及高機械強度，非常適合應用於觸媒之載體上，試圖以 h-BN 作為全新之疏水性載體負載上其他活性金屬，以發開出具有高度疏水特性之新型觸媒，以利於觸媒在二氧化碳氫化反應中免於水蒸氣之毒化失活的現象，除此之外，疏水性表面也有助於在反應進行時快速移除水氣，以促使甲醇之生成，提升甲醇之選擇率，使得整體反應增進效率及提升觸媒使用壽命。



2.5.2. 六方氮化硼觸媒應用

在近年來，h-BN 逐漸應用於非均相觸媒反應中，主要的應用仍以倚靠六方氮化硼之高化學穩定性及熱力學穩定性作為金屬活性位點之載體，以在高溫高壓之環境中穩定的反應，而在近期的研究中，一些研究團隊以純六方氮化硼奈米片狀結構 (nanosheet) 應用於氧化反應中，並發現以一些修飾方法來增進六方氮化硼之官能基能有效幫助反應，這個全新的應用進展也顯示出六方氮化硼在觸媒領域的應用不只限於觸媒載體，對於活性位點的角色也有一定地位³⁴。

Figure 2-21 中 Jinhu Dong 與 Qiang Fu 等人以含浸法將 Ni 活性金屬負載於 h-BN 上，以應用於甲烷之蒸氣重組反應 (DRM)，由實驗結果得出 Ni/h-BN 具有高達 80.4% 的二氧化碳轉化率，同時經由長時間的反應下仍具有很高的穩定度，並在經由研究中得出在反應過程中 h-BN 載體不僅僅作為觸媒載體的功用，h-BN 在高溫環境下有可能與二氧化碳反應轉換為一氧化碳，此外也能與活性金屬產生協同效應，增加活性金屬在 h-BN 上的穩定性³⁵。

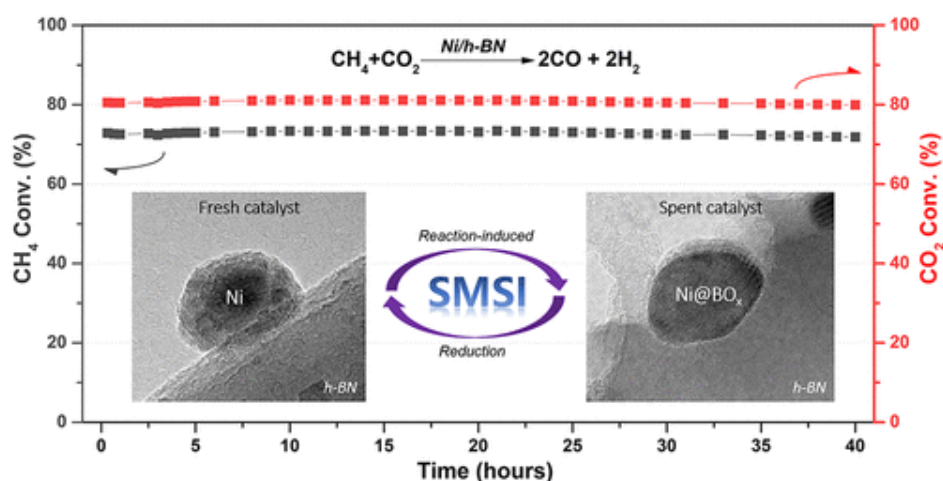


Figure 2-21. The catalytic performances of Ni/Al₂O₃ for DRM³⁵

Figure 2-22 中 Katerina L. Chagoya 等人以商用的 h-BN 當作觸媒原料，並以氧化鋯的研磨在充滿氫氣環境的手套箱中進行 30 分鐘至 4 小時的研磨，待研磨完畢後經過乾燥便完成了具有缺陷的 h-BN，利用研磨的高強度機械力能有效的克服 h-BN 晶體的束縛力，使得在 h-BN 的表面形成缺陷，而這些缺陷便會形成二氧化碳的吸附位點，使得 h-BN 產生對於二氧化碳氫化之能力。由實驗數據得出，再經過修飾產生缺陷的 h-BN 使比表面積從 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加至 $135 \text{ m}^2/\text{g}$ ，在二氧化碳氫化反應上，在攝氏 160 度及 583 kPa 下能達到 $\text{TOF} = 0.0152 \text{ s}^{-1}$ 的甲醇產率³⁶。

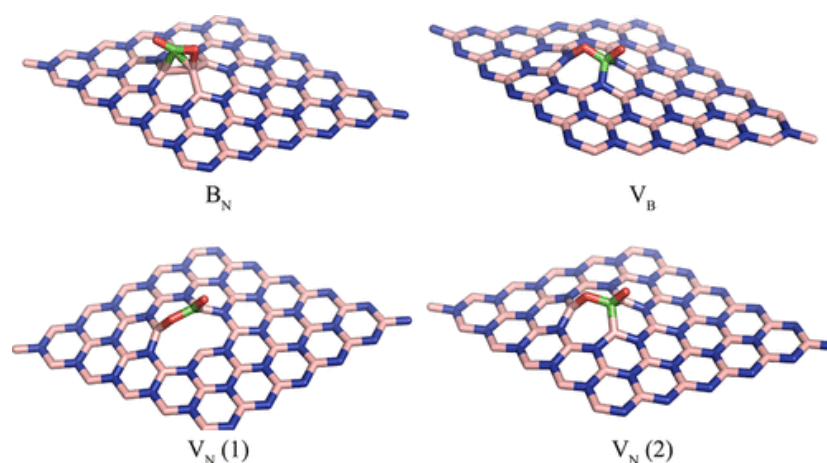


Figure 2-22. Four model structures of defeated h-BN considered as binding sites for CO_2 ³⁶

Zhijun Li 以氫氣電漿修飾 h-BN 製造出具有缺陷之 h-BN，並以含浸法及膠體穩固法加以負載鈰金屬於具有缺陷之 h-BN 以進行肉桂醛之選擇性氫化反應。在實驗數據顯示，鈰金屬再經過氫氣還原過後與 h-BN 具有很強的金屬與載體之協同效應，使得在反應過程中鈰金屬能穩定存在於 h-BN 表面中，使氫化反應之活性大幅提升，另外，此研究以不同的合成方法嘗試負載金屬於 h-BN 表面上，在 h-BN 應用於觸媒合成上具有很大的研究價值³⁷。

第3章 實驗方法



3.1. 化學藥品與儀器設備介紹

3.1.1. 藥品

- (1) 硝酸鉑水合物(Palladium nitrate hydrate, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (2) 氧化鋅(Zinc oxide, ZnO): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (3) 碳酸鈉(Sodium carbonate, Na_2CO_3): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (4) 硝酸銅三水化合物(Copper nitrate trihydrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (5) 硝酸鋅六水化合物(Zinc nitrate hexahydrate, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (6) 硝酸鋁九水化合物(Aluminium nitrate nonahydrate, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (7) 硝酸鈷六水化合物(Cobalt nitrate hexahydrate, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (8) 硝酸鎂六水化合物(Magnesium nitrate hexahydrate, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (9) 硝酸鎳六水化合物(Nickel nitrate hexahydrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (10) 硝酸鈾六水化合物(Cerium nitrate hexahydrate, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理

- (11) 硝酸鐵九水化合物(Iron nitrate nonahydrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (12) 硝酸鑷六水化合物(Lanthanum nitrate hexahydrate, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (13) 硝酸鎔水合物(Gallium nitrate hydrate, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (14) 硝酸鋯水合物(Zirconyl nitrate hydrate, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (15) 醋酸錳(Manganese acetate, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}$): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (16) 氧化鋁(Aluminum oxide, Al_2O_3): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (17) 碳酸銫(Cesium carbonate, Cs_2CO_3): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (18) 六方氮化硼(Hexagonal boron nitride, h-BN): 99.9 %; 碧氫科技開發公司
- (19) 乙醇(Ethyl alcohol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$): 99.9 %; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (20) 甲醇(Methyl alcohol, CH_3OH): analytical standard; Sigma Aldrich , 台灣友和代理
- (21) 商用甲醇合成銅觸媒(Copper based methanol synthesis catalysts): pellets; 5.4 mm x 3.6 mm; Alfa Aesar , 台灣友和代理
- (22) 緩衝溶液(pH=7): Suntex Instruments co. Ltd
- (23) 緩衝溶液(pH=10): Suntex Instruments co. Ltd
- (24) 緩衝溶液(pH=4): Suntex Instruments co. Ltd
- (25) 石英棉(quartz wool): 信安儀器



3.1.2. 氣體

- (1) 高純度氫氣(Hydrogen, H₂); 豐明興業
- (2) 高純度空氣(Air); 豐明興業
- (3) 高純度氮氣(Nitrogen, N₂): 99.9995 %; 豐明興業
- (4) 高純度氦氣(Helium, He): 99.9995 %; 豐明興業
- (5) 二氧化碳標準氣(Carbon dioxide standard gas, CO₂): 99.9995 %; 三福氣體
- (6) 一氧化碳標準氣(Carbon monoxide standard gas, CO): 3000 ppm/He; 三福氣體
- (7) 甲烷標準氣(Methane standard gas, CH₄): 200 ppm/He; 三福氣體

3.1.3. 儀器設備

- (1) 加熱板/攪拌器(Stirrer): Corning, PC420D
- (2) 烘箱(Oven): DH400, Deng Yang Instruments
- (3) 方型鍛燒爐(Muffle furnace): Kindleuro Company Ltd.
- (4) 管狀鍛燒爐(Tubular furnace): Lenton Thermal Design
- (5) 離心機(Centrifuge): Hermle Labortechnik, Z206A
- (6) 超音波震盪水槽(Ultrasonic Bath): DC300, Delta New Instruments
- (7) 恆溫水槽(Thermostatic Bath): SmartLab, Optimum Instrument Co., Ltd.
- (8) 水流抽氣機(Water pump Aspirator): AS-3, NewLab Instruments Co., Ltd.
- (9) 酸鹼度計(pH meter): 6173 pH, Jenco Instruments
- (10) 氣相層析儀-熱傳導度偵測器(Gas Chromatography-Thermal Conductivity Detector, GC-TCD): China Chromatography 2000; Column: Porapak Q 80/100 2m, Agilent Technologies

(11) 氣相層析儀-火焰離子化偵測器 (Gas Chromatography-Flame Ionization Detector, GC-FID): Agilent HP6890; Column: HP-Innowax 19091N-1113, Agilent Technologies

(12) 氣相層析儀-熱傳導度偵測器-火焰離子化偵測器 (Gas Chromatography-Thermal Conductivity Detector and Flame Ionization Detector, GC-TCD and GC-FID): Agilent 8860; Column: Porapak Q 80/100 2m, Agilent Technologies, HP-Innowax 19091N-113I, Agilent Technologies

(13) 加熱帶(heating belt)

(14) 熱電偶(thermocouple)

(15) 小型電熱爐(Furnace): Kindleuro

(16) 浮子流量計(Rotameter): Aiiberg, 112-02-A

(17) 浮子流量計(Rotameter): Porter

(18) 浮子流量計(Rotameter): Brooks Instruments, 5850 series, Air 50 sccm

(19) 1 mL 氣密注射針(Gas-tight syringe): 1MR-VLL-GT, Trajan Scientific & Medical

(20) X 光繞射儀(X-ray Diffractometer, XRD): Rigaku SmartLab SE, SmartLab

(21) 超高解析場發射電子顯微鏡(FEI Ultra-High Resolution FE-SEM with low vacuum mode): NovaTM NanoSEM 230

(22) X 光光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS): Thermo Scientific, Theta Probe

(23) 比表面積與孔隙分佈分析儀(Specific Surface Area & Pore Size Distribution Analyzer by Gas Adsorption Method): Micromeritics, ASAP2020、ASAP2010

(24) 化學吸附儀(Chemisorption Analyzers): Microtrac BELCAT II, MICROTRAC MRB

(25) 接觸角儀(Contact Angle System): FTA125



3.2. 觸媒製備

3.2.1. 二氧化碳氫化產甲醇觸媒製備

3.2.1.1. 銅鋅觸媒之製備

本研究中參考 D. Previtali 等人的合成方法，以共沈澱法來進行所有銅鋅觸媒系列的觸媒製備³⁸。合成觸媒之詳細流程如 Figure 3-1 所示。首先分別秤取計算好重量之金屬硝酸水合化合物，並將所有金屬硝酸化合物溶入適量的去離子水中，使得金屬前驅物水溶液之總濃度為 1 M，接著將 1 M 之金屬前驅物水溶液放置於加熱攪拌器之上，並以攝氏 65 度之水浴隔水加熱，直到所有粉體皆已溶進去離子水中，再以 1 M 之 Na_2CO_3 水溶液緩慢滴入前驅物水溶液中，直到 pH 值為 7，並以 pH meter 確認穩定，而後持續在攝氏 65 度下之水浴中老化(aged)兩小時，待老化階段結束後，以去離子水清洗並抽氣過濾前驅物水溶液，使前驅物中殘餘的雜質及 Na^+ 完全去除，最後先以攝氏 80 度之烘箱隔夜乾燥後，放入鍛燒爐中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率升溫至攝氏 350 度鍛燒，並持溫三小時，完成觸媒製備。

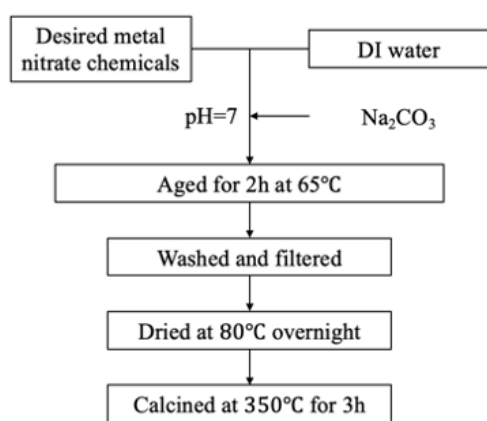


Figure 3-1. Process of synthesis for Cu-ZnO based catalysts

在本研究之銅鋅觸媒中，為了研究不同促進劑對於銅鋅觸媒之影響，主要有兩系列之銅鋅觸媒。

第一系列為以不同金屬氧化物促進劑結合銅鋅觸媒，並固定觸媒中金屬莫爾比例為 $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{M}=6:3:1$ ，M 為 Al、Ce、Ga、La、Zr，合成流程皆與 Figure 3-1 相同，而後合成之觸媒命名為下列之名稱 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CZA})$ 、 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{CeO}_2(\text{CZCe})$ 、 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{CZGa})$ 、 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{La}_2\text{O}_3(\text{CZLa})$ 、 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2(\text{CZZr})$ ，括弧中為該觸媒之縮寫。

第二系列為取代 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中一半之 Al_2O_3 為其他金屬氧化物，以探討其他金屬化合物與 Al_2O_3 之協同效應，並固定觸媒中金屬莫爾比例為 $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Al}:\text{M}=6:3:0.5:0.5$ ，M 為 Ce、Ga、La、Zr，合成流程皆與 Figure 3-1 相同，而後合成之觸媒命名為下列之名稱 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2(\text{CZACe})$ 、 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{CZAGa})$ 、 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3(\text{CZALa})$ 、 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{CZAZr})$ ，括弧中為該觸媒之縮寫。

為提高銅鋅觸媒之二氧化碳轉化率，本研究欲以鹼性金屬混摻於上述所提之銅鋅觸媒中，並參考 D. Previtali 等人及 Fatemeh Meshkini 等人的研究方法，選擇 Mg 及 Mn 做為提升觸媒效率之混摻金屬^{38, 39}。首先待上述所提之兩種系列之觸媒比較甲醇產率後，選出最佳之銅鋅觸媒，並以 Figure 3-1 所述之共沈澱合成步驟，於前驅物水溶液中混摻 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}$ ，利用共沈澱之效果將不同金屬氧化物在相同的 pH 值環境中均勻沈澱混合，待鍛燒完畢後使鹼性金屬與銅鋅觸媒形成均勻的金屬氧化物系統，以提升觸媒對於二氧化碳之吸附能力，並提升二氧化碳之轉化率。



3.2.1.2. Pd/ZnO 觸媒之製備

Pd/ZnO 觸媒以初濕含浸法合成，合成步驟如 Figure 3-2 所示。首先將計算好重量之 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 均勻溶進去離子水中，接著緩慢以滴管將前驅物水溶液滴入事先在攝氏 60 度下乾燥完畢之 ZnO 中，使得 ZnO 緩慢吸收前驅物水溶液，並觀察 ZnO 表面需維持乾燥的狀態，待全部前驅物水溶液皆已滴入後，此時 ZnO 需吸收全部的前驅物水溶液，使得 ZnO 的孔洞皆充滿 Pd 的前驅物水溶液，再移至攝氏 120 度烘箱中過夜乾燥，以去除離子水，最後放入鍛燒爐以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率升溫至攝氏 500 度鍛燒，並持溫三小時，完成觸媒製備。

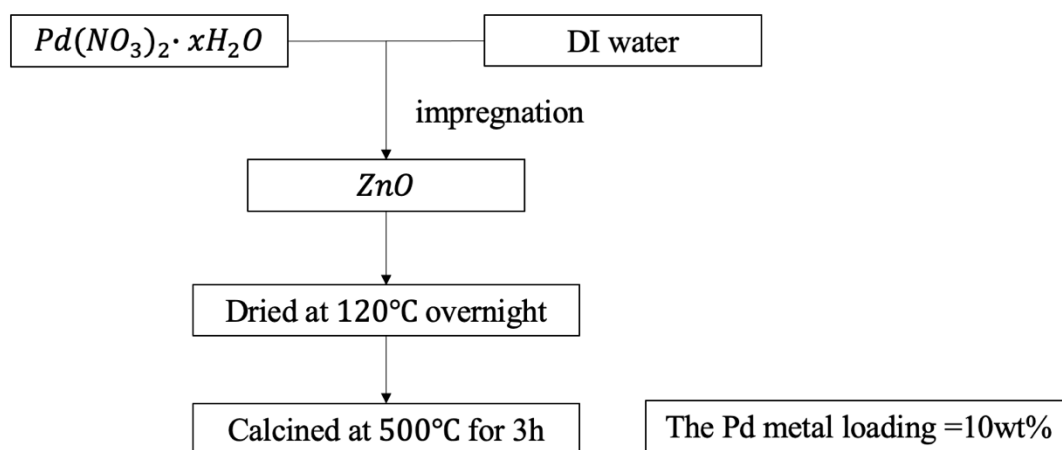


Figure 3-2. Process of synthesis for Pd/ZnO catalysts

3.2.2. 逆水合氣觸媒製備

在本研究中，對於逆水合氣觸媒的挑選上以文獻收集到的觸媒為主，主要以達到在攝氏 500 度以下的反應溫度下，達到最高的一氧化碳產率及最低的甲烷副產物產出為原則，來進一步挑選出最佳的逆水合氣觸媒。

3.2.2.1. 2% Co/CeO₂

本研究參考 Luhui Wang 等人的合成方法，以共沈澱的合成步驟合成觸媒³¹，詳細的合成步驟如 Figure 3-3 所示。首先先將計算好重量之 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解於去離子水中，使金屬前驅物水溶液為體積莫耳濃度 1 M 之水溶液，接著以 1 M 之 Na_2CO_3 水溶液緩慢滴入金屬前驅物水溶液中，直到溶液的 pH 值維持 10 的鹼性環境下，待沈澱完畢後使前驅物水溶液在攪拌狀態下過夜老化 24 小時，使所有之金屬前驅物都完全沈澱，最後經由攝氏 80 度之烘箱過夜乾燥後，移至鍛燒爐以 10 °C/min 的升溫速率升溫至攝氏 600 度鍛燒，並持溫四小時，完成觸媒製備。此時，鍛燒完之觸媒中 Co 金屬的總重量比例為 2 wt%。

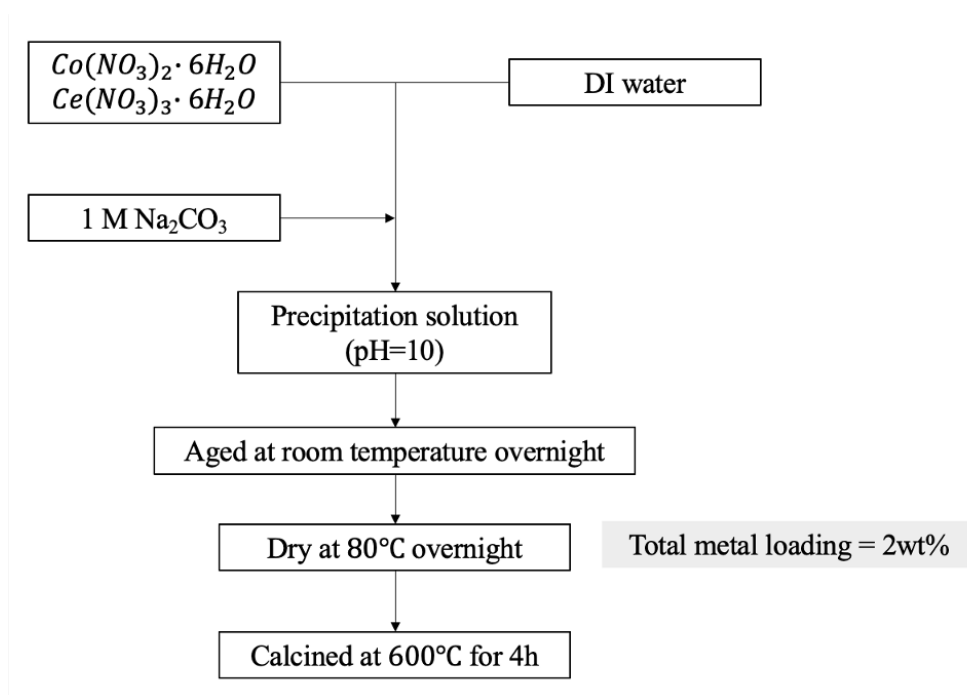


Figure 3-3. Process of synthesis for 2% Co/CeO₂

3.2.2.2. NiCu/Al₂O₃

本研究參考 Lidan Deng 等人選擇以 Ni 及 Cu 作為活性金屬含浸於商用的 Al₂O₃，合成出典型的雙金屬載體型觸媒 NiCu/Al₂O₃³²。詳細的合成步驟如 Figure 3-4 所示。首先先將計算好重量之商用 gamma Al₂O₃ 倒入 30 mL 之去離子水中，並移至超音波震盪水槽震盪一小時，以均勻分散 gamma Al₂O₃，接著將計算好重量之 Cu(NO₃)₂·4H₂O 及 Ni(NO₃)₂·6H₂O 傾倒入含有 gamma Al₂O₃ 之水溶液中，使金屬硝酸水合物完全溶解於去離子水中，接著將溶液移至攪拌台上以高速攪拌水溶液兩小時，使 gamma Al₂O₃ 與金屬前驅物水溶液充分的混合均勻，最後經由攝氏 80 度之烘箱過夜乾燥後，移至鍛燒爐以 10 °C/min 的升溫速率升溫至攝氏 500 度鍛燒，並持溫三小時，完成觸媒製備。此時，鍛燒完之觸媒中 Ni 金屬及 Cu 金屬的總莫耳數比例為 1 : 1，且總金屬重量比例為 10 wt%。

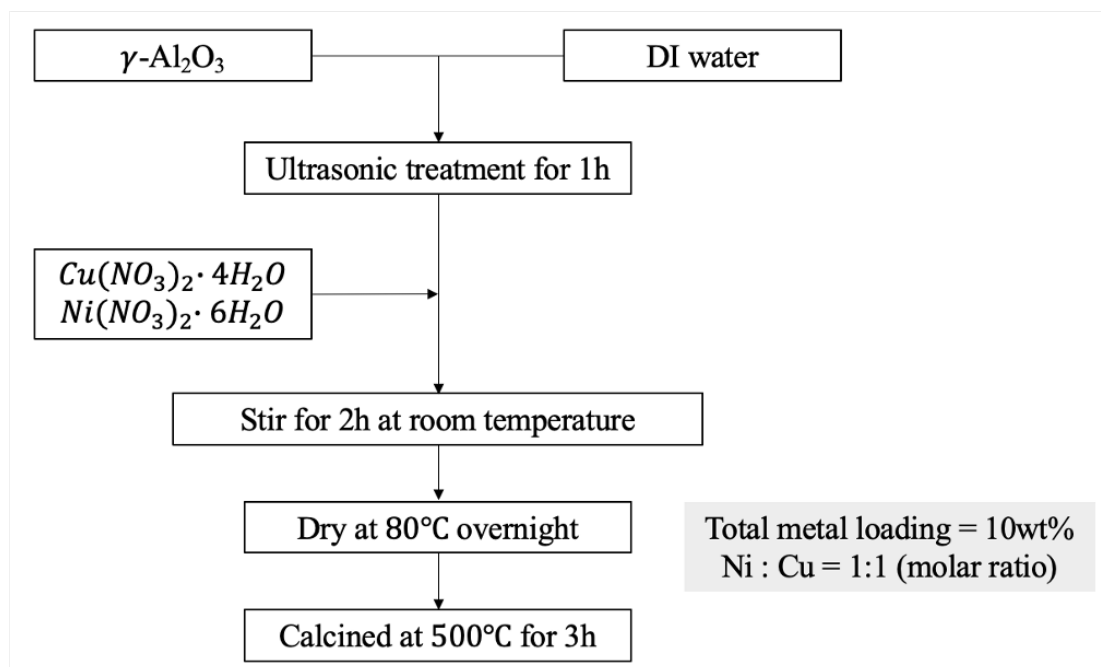


Figure 3-4. Process of synthesis for NiCu/Al₂O₃

3.2.2.3. FeCuCs/Al₂O₃

本研究參考 L. Pastor-Pérez 等人以 Fe、Cu 作為金屬活性位點含浸於商用 Al₂O₃ 上，並選用 Cs 金屬修飾氧化鐵的還原性的方法，以含浸法合成 FeCuCs/Al₂O₃ 觸媒⁸。詳細之觸媒合成步驟如 Figure 3-5 所示。首先先將計算好重量之商用 gamma Al₂O₃ 倒入 30 mL 之無水乙醇中，並移至超音波震盪水槽震盪一小時，以均勻分散 gamma Al₂O₃，接著將計算好重量之 Cu(NO₃)₂·4H₂O 及 Fe(NO₃)₃·9H₂O 及 Cs₂CO₃ 傾倒入含有 gamma Al₂O₃ 之乙醇溶液中，使金屬前驅物皆完全溶解於乙醇溶劑中，接著將溶液移至攪拌台上以高速攪拌乙醇溶液一小時，並以隔水加熱之攝氏 50 度水浴蒸發乙醇溶劑，使 gamma Al₂O₃ 與金屬前驅物乙醇溶液充分的混合均勻，最後經由攝氏 110 度之烘箱過夜乾燥後，移至鍛燒爐以 10 °C/min 的升溫速率升溫至攝氏 750 度鍛燒，並持溫四小時，完成觸媒製備。此時，鍛燒完之觸媒中 Fe₂O₃ 金屬氧化物、CuO 金屬氧化物及 Cs₂O 金屬氧化物之總重量比例為 3 : 2 : 1，且總金屬重量比例為 30 wt%。

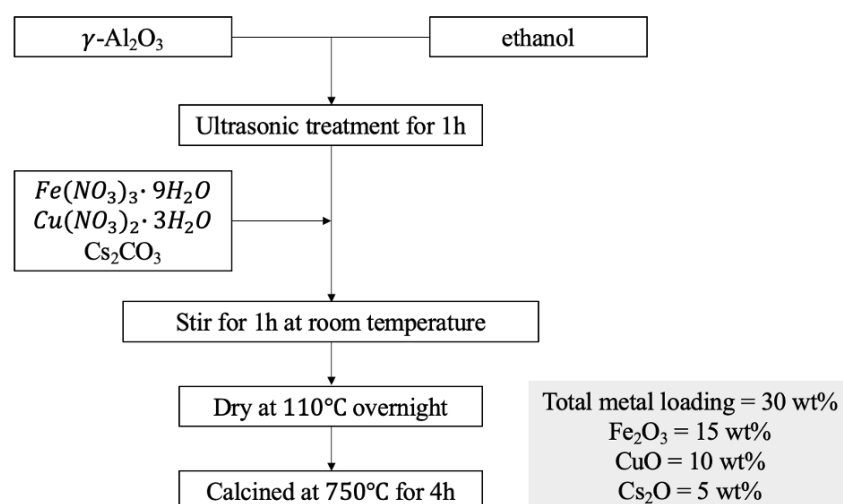


Figure 3-5. Process of synthesis for FeCuCs/Al₂O₃



3.2.3. 疏水性觸媒製備

本研究以疏水性六方氮化硼作為觸媒載體，加以結合對二氧化碳氫化反應有活性之金屬氧化物，形成金屬載體型之觸媒，期待開發出相較於傳統的商用觸媒，具備極佳的疏水性特徵之觸媒，並達到提升甲醇產率的最終目的。

本研究選擇以兩種不同系統之活性金屬作為二氧化碳氫化反應的活性位點，分別為：銅鋅鋁觸媒、鈀鋅觸媒，並以含浸法作為合成方法加以結合六方氮化硼及活性金屬。Figure 3-6 及 Figure 3-7 分別為兩種不同系統觸媒之合成步驟，合成步驟大致相同，只在加入之金屬硝酸水合物與鍛燒溫度有所不同。

Figure 3-6 所示，首先先將計算好重量之商用 h-BN 倒入 30 mL 之無水乙醇中，並移至超音波震盪水槽震盪一小時，以均勻分散 h-BN，接著將計算好重量之 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 傾倒入含有 h-BN 之乙醇溶液中，使金屬前驅物皆完全溶解於乙醇溶劑中，接著將溶液移至攪拌台上以高速攪拌乙醇溶液二小時，並以隔水加熱之攝氏 65 度水浴加熱，使 h-BN 與金屬前驅物乙醇溶液充分的混合均勻，最後經由攝氏 80 度之烘箱過夜乾燥後，移至鍛燒爐以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率升溫至攝氏 350 度鍛燒，並持溫三小時，完成觸媒製備，合成完之觸媒命名為 x-CZA/h-BN，(x 為總金屬重量比例、C 為 Cu、Z 為 ZnO、A 為 Al_2O_3)。此外，本研究將以不同之總金屬重量比例、不同之促進劑來合成此疏水性觸媒。

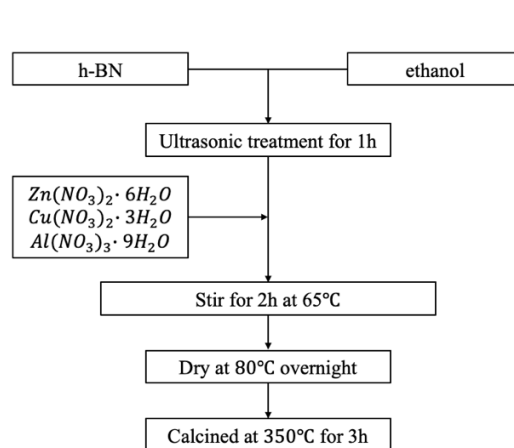


Figure 3-6. Process of synthesis for CZA/h-BN

Figure 3-7 所示，以鈀鋅觸媒結合六方氮化硼之疏水性觸媒合成方法，首先先將計算好重量之商用 h-BN 倒入 30 mL 之無水乙醇中，並移至超音波震盪水槽震盪一小時，以均勻分散 h-BN，接著將計算好重量之 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 傾倒入含有 h-BN 之乙醇溶液中，使金屬前驅物皆完全溶解於乙醇溶劑中，接著將溶液移至攪拌台上以高速攪拌乙醇溶液二小時，並以隔水加熱之攝氏 65 度水浴加熱，使 h-BN 與金屬前驅物乙醇溶液充分的混合均勻，最後經由攝氏 80 度之烘箱過夜乾燥後，移至鍛燒爐以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率升溫至攝氏 500 度鍛燒，並持溫三小時，完成觸媒製備，合成完之觸媒命名為 PdZn/h-BN。此時，鍛燒完之觸媒中 Pd 金屬及 Zn 金屬的總莫耳數比例為 1:1，且總金屬重量比例為 10 wt%。

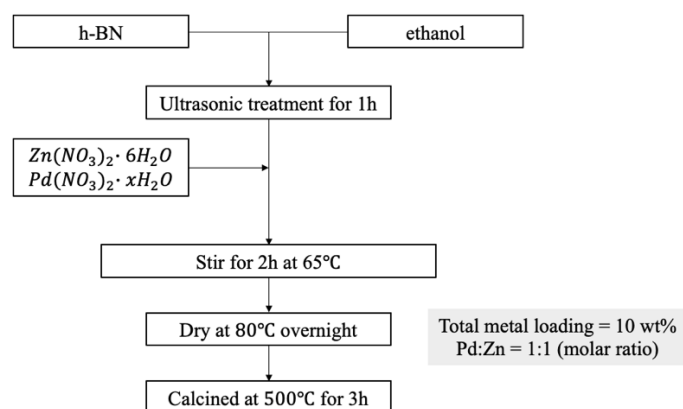


Figure 3-7. Process of synthesis for PdZn/h-BN

3.3. 氣相層析法 (Gas Chromatography)



層析法(Chromatography)是一種分析混合物成分的分離方法。主要是利用儀器中具有含混合物之移動相(Mobile phase)及固定相(Stationary phase)，來達到分離之目的。其分析原理是利用待測混合物中各成分在固定相及流動相之間具有不同之親和力，導致不同的分離係數，因此使得各成分在移動相的移動速率不同，進而達到分離之目的。通常而言，根據不同的混合物成分，會加以變換在固定相中的管柱成分，來達到更佳的分離效果。而對於氣相層析儀而言，流動相之氣體常見使用如：氦氣、氬氣、氮氣作為載流氣體(Carrier gas)，並在分析過程中攜帶分離完成之待測樣品，以利於後續偵測器之分析。

氣相層析儀中常見使用的偵測器為熱傳導度偵測器(Thermal Conductivity Detector, TCD)及火焰離子化偵測器(Flame Ionization Detector, FID)。TCD 主要進行無機及有機氣體化合物之分析，如氫氣、氮氣、氧氣、二氧化碳等，其設計原理是透過待測氣體與惰性氣體流過惠斯通電橋兩側產生之電位差，轉換為訊號。當含有待測物之氣流通過電阻因不同的導熱係數產生不同的電阻大小，便使得惠斯通電橋產生電位差，因而產生對應之訊號。由於 TCD 是以待測樣品與惰性參考氣體的導熱度差異來完成分析，因此當待測物與參考氣體之導熱度差異不大時，便會影響到分析的靈敏度。Figure 3-8 所示，FID 主要用以分析碳氫化合物，當載流氣體與空氣、氫氣燃燒過後會產生電離，因而生成之離子流便被偵測器所探測轉換為訊號，其電流之強度與碳氫化合物之濃度呈現正相關，因此非常適合用來定量分析物質。

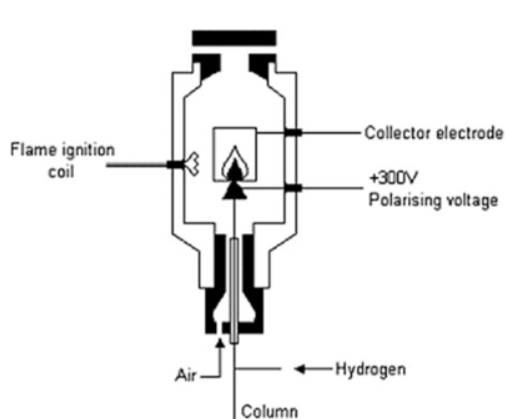


Figure 3-8. Schematic view of the flame ionization detector⁴⁰

本研究使用氣相層析儀 Agilent 8860 分析氫氣、一氧化碳與二氧化碳。以氫氣為載流氣體，以 Porapak Q 80/100 2m, Agilent Technologies 為分析管柱，以 TCD 為分析偵測器，使用時的參數如下所示:

1. Carrier gas : He (99.9995 %)
2. Column flow: 20 mL/min
3. Reference flow : 30 mL/min
4. He Makeup flow : 2 mL/min
5. Packed column : Porapak Q 80/100, 2m
6. Injection temperature : 150 °C
7. TCD temperature : 140 °C
8. Oven program : Keep at 40 °C for 1 min

Heat from 40 °C to 200 °C at the heating rate of 40 °C/min

Keep at 200 °C for 1min

9. TCD electric current : 25 uV

本研究使用氣相層析儀 Agilent 8860 分析甲醇及甲烷。以氫氣為載流氣體，以 HP-Innowax 19091N-113I, Agilent Technologies 為分析管柱，以 FID 為分析偵測器，使用時的參數如下所示:



1. Carrier gas : He (99.9995 %)
2. Column flow : 2.6 mL/min
3. Air flow : 400 mL/min
4. H₂ flow : 30 mL/min
5. N₂ Makeup flow: 25 mL/min
6. Packed column : HP-Innowax 19091N-113I
7. Injection temperature : 220 °C (Splitless)
8. Oven program : Keep at 40 °C for 1 min

Heat from 40 °C to 200 °C at the heating rate of 40 °C/min

Keep at 200 °C for 1min

9. FID temperature : 250°C
10. High pressure six-ways valve : G3527A Pneumatics Control Module, Agilent Technologies

高壓六向閥裝置在氣相層析儀之進樣口上，將反應系統之出口端氣體管線連結至高壓六向閥之進口端，接著利用電腦軟體驅使氣動閥轉動高壓六向閥，便可使高壓六向閥中之 sample loop 中待測氣體進入氣相層析儀進行分析。



Figure 3-9. High pressure six-ways valve



3.4. 觸媒分析原理

3.4.1. X 光繞射儀 (X-Ray Diffraction, XRD)

XRD 在許多樣品類型與材料鑑定上具有非常廣泛之應用。在 XRD 的分析上，將樣品曝照於特定已知波長的 X 光射線上，若材料本身具有結晶性，便具有重複排列的原子晶格，當 X 光射線通過具有結晶材料的重複晶格時，會發生建設性之干涉現象，X 光經由繞射後被接收器所偵測並於特定之繞射角顯示，上述現象即滿足布拉格定律(Bragg's law)⁴¹。

如 Figure 3-10 所示，由於 X 光只會在照射之入射角度滿足布拉格定律(Bragg's law)時才會產生建設性干涉，而這取決於材料本身的晶型、大小及對稱性，因此不同材料或不同結構所發生之建設性干涉角度也有所不同，反應在繞射峰之角度(2θ)、繞射峰之強度(I)的差異，如同指紋般能判別材料中含有的礦物晶體或結晶材料。

本研究使用之 X 光繞射儀，Rigaku SmartLab SE，使用 Cu K α 作為 X 光光源，其波長為 1.5418 Å。其操作電壓與電流分別為 20 kV 與 20 mA。分析前須將粉體樣品填入石英載台，並以玻片將其表面盡量鋪成平整，隨後送入粉體專用載台。本研究使用 10 °/min 之掃描速度從 10°掃描至 90°以利分析樣品。

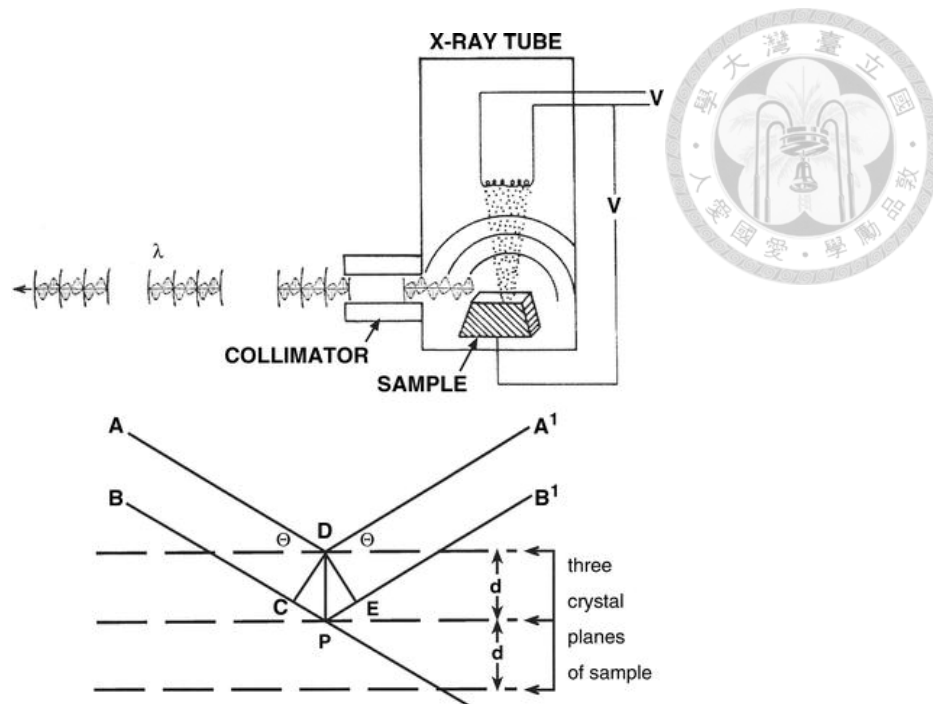


Figure 3-10. One-stage crystal XRD reflections⁴¹

公式(3.1)為布拉格定律(Bragg's law)，其參數意義如下所示。

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

n: 繞射階次

λ: 入射 X 光波長

d: 晶面間距

θ: 入射 X 光與晶面之夾角

在 XRD 中除了可以分析樣品中含有之結晶成分外，X 光繞射之數據也可以用
以分析結晶材料之平均粒徑(crystallite size)，即使用 Scherrer's equation 所描述之
方程式計算⁴²。

$$D=0.9\lambda/b\cos\theta$$

D: 平均粒徑大小

λ : 入射 X 光波長

b: 特徵峰半高寬(Full-width at half maximum)

θ : 入射 X 光與晶面之夾角



3.4.2. 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope)

場發射掃描式電子顯微鏡(SEM)已經是最普遍的光學儀器應用於各種研究領域中，SEM 能夠有夠用有效率且簡單的方法去分析包含有機及無機的材料，並能以微米(um)至奈米(nm)的尺度等級去進行分析，正常來說，SEM 能夠放大照片尺度至 300000 倍率到 1000000 倍率不等，並保有清晰之照片解析度，對於在微觀尺度下分析材料形貌是非常重要的技術。

如 Figure 3-11 所示，SEM 通常含有下列之組成:電子槍、電磁透鏡組、掃描線圈、偵測器、樣品艙及電腦。電子槍主要作為產生高能電子束之功用，並經由電磁透鏡組後將高能電子束聚焦至裝有樣品之樣品艙上，再利用掃描線圈偏折電子束路徑以在試片表面做二維空間之掃描。當電子束撞擊樣品時會產生歐傑電子、吸收電子、背向散射電子、二次電子、穿透電子、特徵 X 光等，其中在 SEM 中偵測器會偵測二次電子和背向散射電子的訊號，二次電子提供表面深度約 50 至 500 Å 之低能量電子，以反應樣品大小及表面起伏，背向散射電子提供表面約 5000 Å 之訊號，以提供反射電子影像，接受到的訊號並經過放大成像之後形成照片⁴³。

本研究使用之機型為 NovaTM NanoSEM 230，同時亦裝備有 EDS 偵測器，可同

時透過特徵 X 光進行元素之定性與定量分析。量測前將少量粉體樣品以鎳子分布於碳膠帶上，並於表面鍍上一層白金以增加導電度，隨後轉移至儀器內並在真空狀態下操作進行分析。

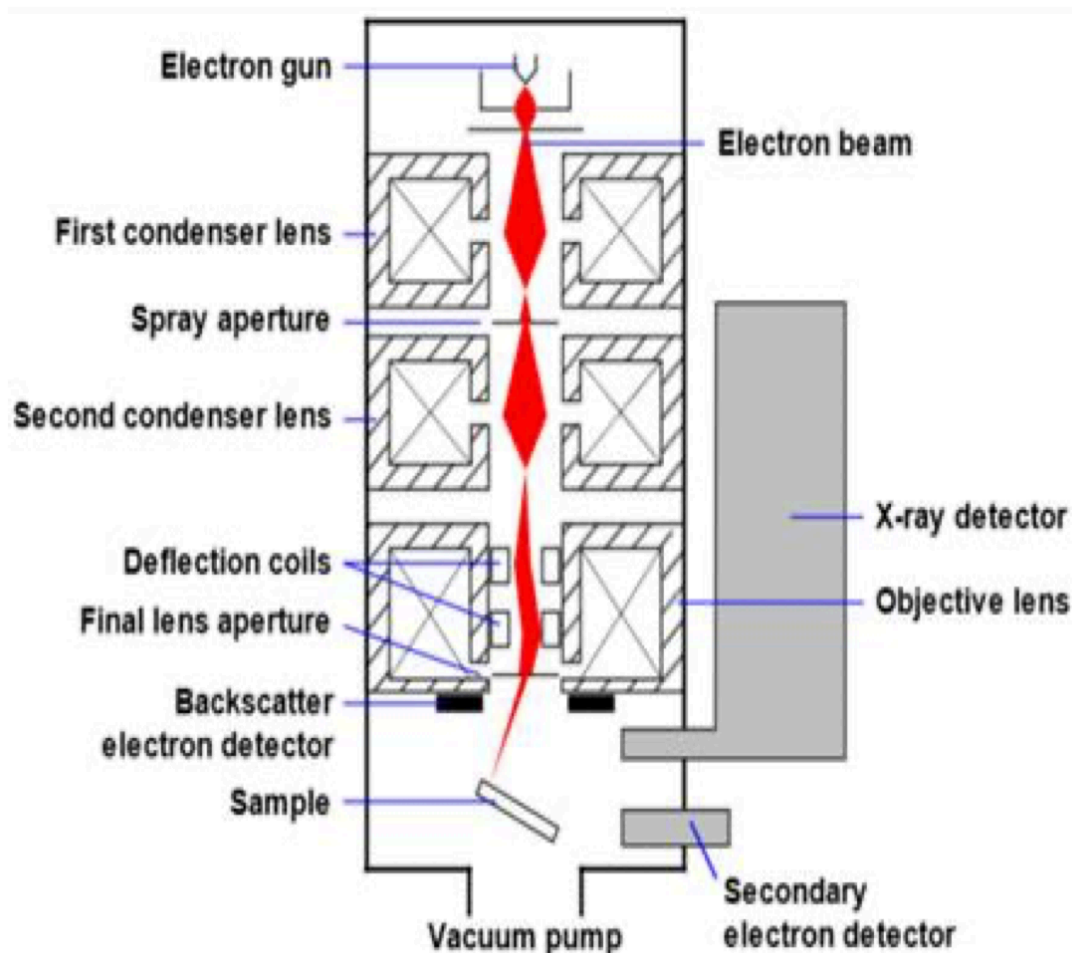


Figure 3-11. Schematic of scanning electron microscope(SEM)⁴³

3.4.3. 能量散佈光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

能量散佈光譜儀(EDS)通常會安裝於 SEM 儀器當中，用以分析樣品中含有的元素種類，並提供定量之功能，彌補 SEM 無法分析樣品元素之缺點。在 SEM 中，當高能電子束撞擊至樣品表面時，除了產生出二次電子及背向散射電子外，同時也會產生出特徵 X 光，而特徵 X 光便可以被 EDS 所偵測以分析出不同的元素成

分，對於定性定量分析上有很大的幫助。

特徵 X 光是因為當高能電子束撞擊內層電子後，如 Figure 3-12 所示，內層電子被激發因而留下空位，外層電子便會填補內層空位已達到最低能量的穩定狀態，這過程中會釋放出兩能階差的 X 光，由於每種元素釋出的能量都不相同，因此可以由能量大小來判斷樣品中的元素組成⁴³。

在 EDS 的分析上仍有些缺點，正常來說樣品中的元素比例若太低時容易分析不到，另外，若原子序太小之元素容易因為能量過於低而被背景值所干擾，難以得到準確之分析。

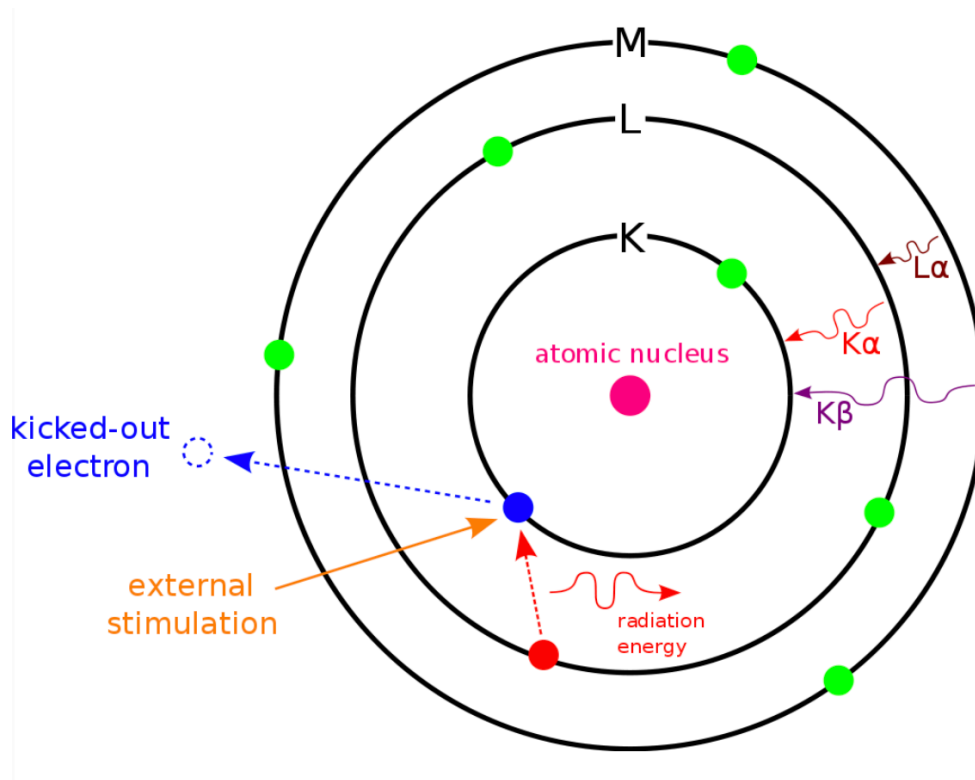


Figure 3-12. Principle of generation of characteristic X-rays in EDS⁴⁴

3.4.4. 比表面積與孔洞分佈測量儀 (BET Surface Area Analyzers)

BET 理論是由 Brunauer、Emmett、Teller 在 1938 年提出之理論，這個理論建立在 Langmuir 單層吸附之理論下延伸所致，在 Langmuir 理論的假設下，BET 理論為了解決缺陷而延伸出了三大假設，一為氣體分子會無限層層吸附於固體表面上，二為不同層之吸附層彼此不互相影響，三為 Langmuir 理論適用於每一層之吸附層上⁴⁵。

BET 之公式如下所示，由此公式可以計算出材料之孔徑大小及比表面積。

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{(C-1)P}{CV_m P_0} + \frac{1}{CV_m} \quad (3.3)$$

P: 該吸附溫度下分子平衡蒸氣壓

P₀: 該吸附溫度下分子飽和蒸氣壓

V: 平衡氣體吸附體積

V_m: 單層吸附氣體體積

C: BET 常數

在 BET 的檢測中，通常以氮氣作為吸附之氣體分子，因為氮氣純化簡單且對於任何固體皆具有極高的吸附力。而在檢測前需要對樣品進行高溫下脫氣及除水的前處理，以避免樣品表面殘有其餘吸附物導致分析的誤判，而為求比表面積的精準度，正常分析的樣品重量需大於 0.5 克，以避免過大的誤差。

本研究使用之比表面積與孔洞分布測量儀之型號為 Micromeritics, ASAP2010。於量測前先將樣品以 100 °C 溫度下移除吸附在材料上之水氣，再放入比表面積測量儀中，抽氣直到壓力小於 10 mmHg，以液態氮將樣品維持於低溫下吸附，隨後以 P/P₀=0.06、0.08、0.12、0.16、0.20 進行測量。透過式 3.3 進行迴歸計算得觸媒材料之比表面積。為求精準，置入的樣品克數(g)與所測得知比表面積(m²/g)之乘積需大於 10 較能確保樣品測量之準確度。

3.4.5. 化學吸附儀 (Chemisorption Analyzers)



化學吸附儀是一種利用氣體分子與待測樣品的表面發生化學吸附反應，使得氣體分子與固體表面形成電子鍵結，透過化學吸附的反應達到分析樣品的表面性質，正常來說，化學吸附主要用以分析樣品表面之活性位點(active site)，當樣品表面主要以酸性為主的活性位點時，可以使用 NH_3 作為吸附分子以利於酸性表面吸附鹼性分子，而當樣品表面主要以鹼性為主的活性位點時，可以使用 CO_2 作為吸附分子以利於鹼性表面吸附酸性分子。除此之外， H_2 、 CO 、 N_2O 也經常被用來使用進行化學吸附反應之氣體， H_2 可以用來研究觸媒表面之還原性，對於熱觸媒領域是非常重要的分析方法， CO 則經常用來檢測觸媒的金屬分散度(metal dispersion)，像是 Pt、Ru 等貴金屬因為容易與 CO 反應而被毒化，因此對於定量表面的貴金屬有著很好的效果， N_2O 常用來進行 Cu 的金屬散佈程度，由於 N_2O 具有低氧化性的特徵，對於金屬 Cu 能反應生成 Cu_2O ，結合 H_2 -TPR 便能加以反定量金屬 Cu 之表面金屬分散度。

本研究中化學吸附儀主要用以進行 CO_2 -TPD 及 H_2 -TPR 的分析， CO_2 -TPD 主要來分析觸媒本身對於 CO_2 的脫附峰溫度區間，以利於分析最佳的反應溫度對應適當之脫附峰。 H_2 -TPR 則是分析觸媒的還原性，並理解觸媒的最佳還原溫度。本研究使用 Microtrac BELCAT II, MICROTRAC MRB 進行化學吸附分析，每次使用 25 mg 之觸媒進行檢測， H_2 -TPR 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率升溫至攝氏 700 度， CO_2 -TPD 在攝氏 50 度下吸附 CO_2 三十分鐘，並以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速率升溫至攝氏 700 度。

3.4.6. X 光光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectroscope, XPS)

XPS 是一種使用電子能譜測量 X 光照射於樣品表面所激發出之光電子能量分佈之分析儀器，通過收集在入射 X 光作用下，從材料表面激發的電子能量、強度等訊息對材料表面進行定性及定量的表面分析。正常來說，XPS 可用來分析圖譜中的峰位、峰型，以獲得樣品表面的元素成分、化學價態和分子鍵結等，對於強調表面形貌之觸媒研究領域是非常重要的分析方法。

XPS 主要是利用光電離作用，當 X 光光子束打在樣品表面時，光子會被樣品中的某一元素之原子軌道上的電子所吸收，使得該電子脫離原子核之束縛，以一定之動能從原子內部發射出來，此時的電子稱為光電子。XPS 之偵測器可以偵測出光電子之動能，並根據光電定律可轉換出該電子之束縛能，由於特定的單色激發源和特定原子軌道，其對應特定之束縛能，因此可以藉由光電子的性質定性分析物質種類。然而核心層電子之束縛能會因為化學鍵結環境差異等因素而在能量上有微小的偏移，透過 John F. Moulder、William F. Stickle 等人所著之 XPS 手冊可做為參考⁴⁶。

$$B.E. = h\nu - K.E. - W \quad (3.4)$$

B.E.: 核層電子於原子內之束縛能

$h\nu$: 入射 X 光能量

K.E.: 激發光電子的動能

W: 能譜儀之功函數

本研究使用 VG Scientific ESCALAB 250 機台，並以 Al 靶作為 X 光光源。樣品經過 5 噸左右之力壓成薄片後以銅膠貼上載台，隨後送入真空腔將壓力抽至 10^{-8} torr 以進行後續之分析操作。分析的結果須以 C 1s 之束縛能進行校正以排除樣品表面之電荷積累效應。



3.4.7. 接觸角儀 (Contact Angle System)

親水性及疏水性經常以接觸角作為評斷之標準，接觸角儀能以非常簡易的方法定義出樣品表面的親水性質，對於分析上具有極大的方便性，同時也是其他衍生之親水性分析儀器的主要理論。正常來說，接觸角被定義為樣品表面與水滴之間的角度，如 Figure 3-13 所示，當接觸角小於 90 度代表此樣品表面具有較高的親水性，當接觸角大於 90 度代表此樣品表面具有較低的親水性⁴⁷。

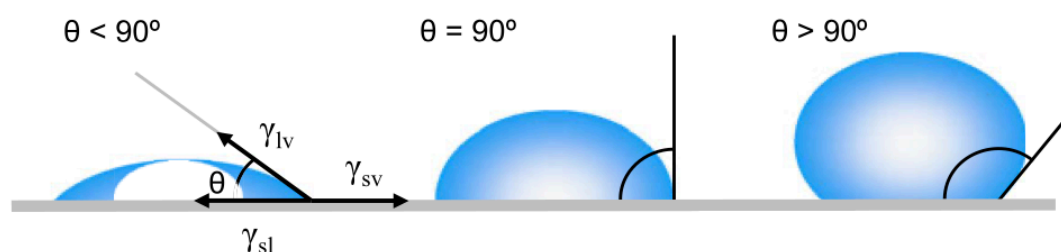


Figure 3-13. Illustration of contact angles formed by sessile liquid drops on a smooth homogeneous solid surface⁴⁷

在 1805 年 Thomas Young 首先對於接觸角進行理論的建立，其定義在一個完美固體表面上滴入一顆水滴，兩者間的接觸角如同 Fig. 3.12 所示，是由三種不同的表面張力所造成之機械力平衡之結果。其公式如下所示：

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (3.5)$$

γ_{lv} : 液氣交互作用力 (liquid-vapor interfacial tension)

γ_{sv} : 固氣交互作用力 (solid-vapor interfacial tension)

γ_{sl} : 固液交互作用力 (solid-liquid interfacial tension)

θ_Y : 楊氏接觸角 (Young's contact angle)

本研究使用 FTA125 之接觸角儀進行接觸角測量，在測量前須先將觸媒粉體以壓片機先將粉體壓錠成片，使得粉體表面為平坦之表面，接著放入接觸角儀之平台上，並以滴管緩慢滴入一滴水滴於壓錠後觸媒表面，以接觸角儀器進行表面之接觸角分析。

3.5. 氣體進樣流量校正

本研究所使用的氣體為：氦氣、氫氣、二氧化碳，每次實驗過程中使用三種不同之浮子流量計，但因為每種氣體的密度均不同，因此對應到浮子流量計的讀數所表示的流速也有所不同，當氣體密度越低者，在浮子流量計的相同讀數上會呈現更高的真實流速，因此，需要先將浮子流量計通以欲使用之氣體，在固定鋼瓶出口壓力的條件下進行流量計之校正，才能確保浮子流量計的流速穩定。

本研究以皂泡流量計作為流量計的校正方法，皂泡流量計是以一個可從側邊通入氣體的玻璃刻度管，並且在玻璃刻度管下方裝有一個充滿肥皂泡的橡膠球。校正過程中，首先將氣體鋼瓶連結欲校正之浮子流量計，並在浮子流量計末端連結至皂泡流量計，選擇一個浮子流量計之刻度進行校正，並輕捏皂泡流量計之末端橡膠球以產生肥皂泡，藉由肥皂泡移動固定距離所花費之時間計算出氣體流速，以對應到浮子流量計之刻度。

Figure 3-14、Figure 3-15、Figure 3-16 分別為 He、H₂、CO₂ 之浮子流量計的校正曲線圖，並附上三種不同流量計之校正後回歸直線公式及 R² 數值，並可發現三者之 R² 數值皆落在 0.97 至 0.99 之間，顯示此流量之校正是可信賴的，本研究將以此流量校正曲線進行氣體流速之調整，以此進行後續二氧化碳氫化反應。

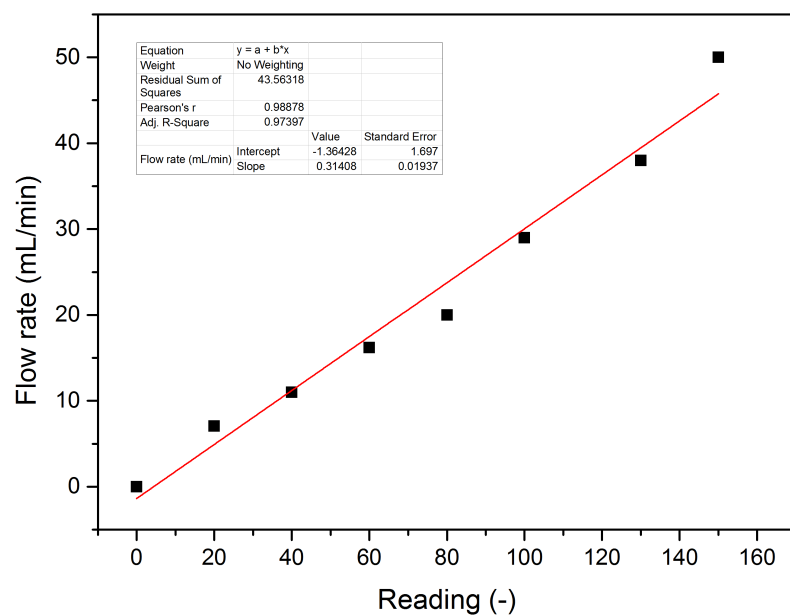


Figure 3-14. Rotameter calibration line of He

$$\text{Flow rate} = 0.31408 \times \text{Reading} - 1.36428 \quad (3.6)$$

$$R^2 = 0.97397$$

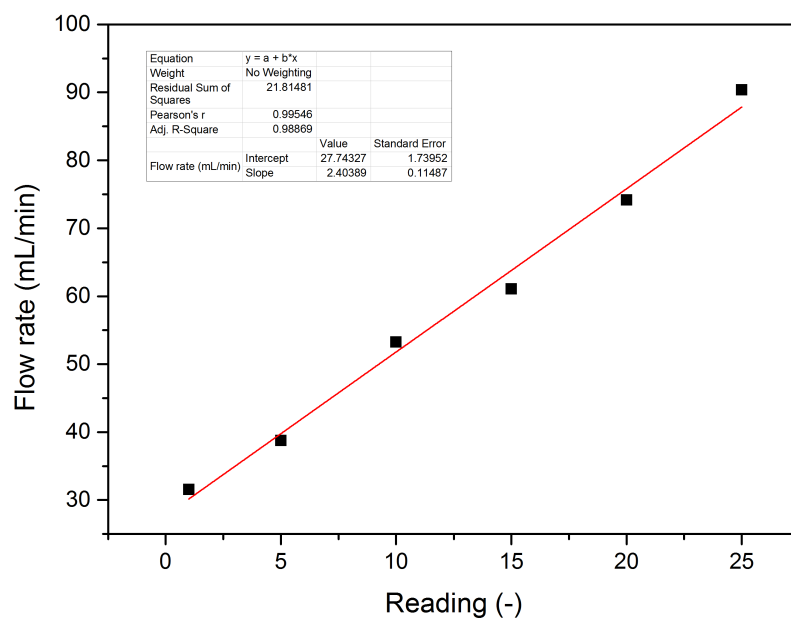


Figure 3-15. Rotameter calibration line of H₂

$$\text{Flow rate} = 2.40389 \times \text{Reading} + 27.74327 \quad (3.7)$$

$$R^2 = 0.98869$$

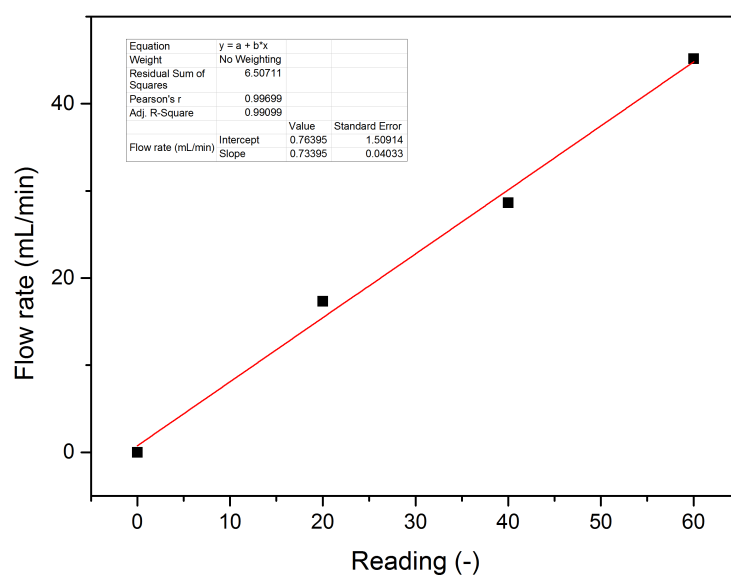


Figure 3-16. Rotameter calibration line of CO₂

$$\text{Flow rate} = 0.73395 \times \text{Reading} + 0.76395 \quad (3.8)$$

$$R^2 = 0.99099$$



3.6. 氣相檢量線製作

3.6.1. 甲醇檢量線

本研究，產物雖然為氣態之甲醇，但因為甲醇在常溫常壓下為液態，氣態標準氣相較來說比較不穩定也難以配置，因此本研究以液態之標準樣品甲醇來做檢量線，分別配置 16、80、160、320、800 ppm 之濃度的甲醇標準溶液，將不同濃度的甲醇標準溶液換算成莫耳數，並以液針打入 GC-FID 中，即可得出甲醇之檢量線。Figure 3-17 為甲醇之檢量線圖，其 R^2 數值為 0.99239，表示此檢量線為可信賴之回歸線圖。

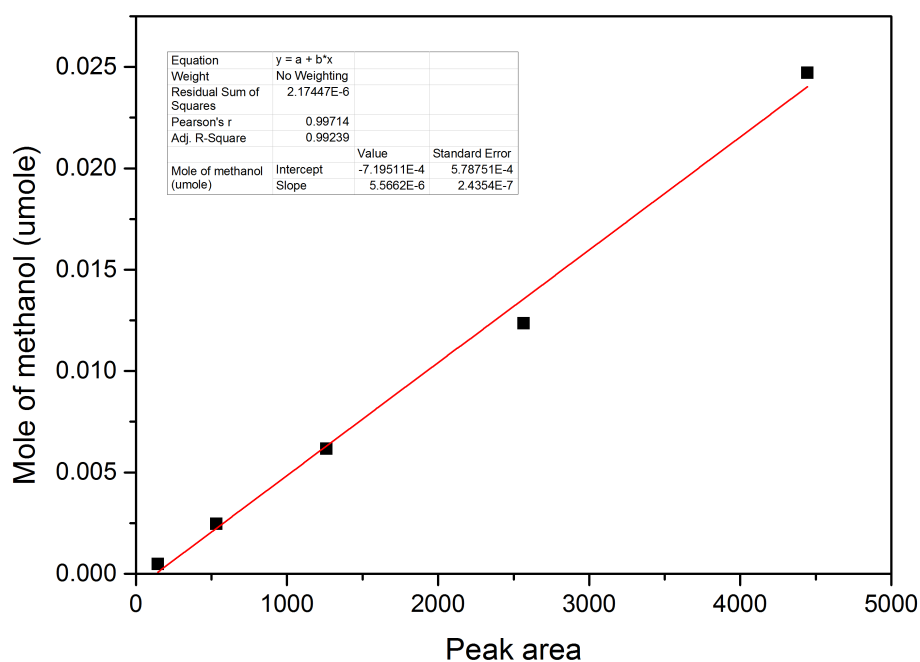


Figure 3-17. Calibration line of methanol from GC-FID

$$y = 5.5662e-6x - 7.19511e-4 \quad (3.9)$$

$$R^2 = 0.99239$$



3.6.2. 一氧化碳檢量線

一氧化碳標準品是由三福氣體所訂製之 3000 ppm CO/He 標準氣，並以 GC-TCD 作為分析儀器進行一氧化碳的濃度檢測。檢量線之量測方法如下。首先先將氣體鋼瓶連結 125 mL 之玻璃集氣瓶，集氣瓶之出口端浸入水中以確保空氣不會進入集氣瓶內，在檢測的過程中氣體持續充排於集氣瓶，以確保瓶內之壓力穩定。以氣密針手動取 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 之標準氣打入 GC-TCD 中，並以理想氣體方程式換算一氧化碳之莫耳數，即可得到檢量線。Figure 3-18 為 CO 之檢量線圖，其 R^2 數值為 0.9673，表示此檢量線為可信賴之回歸線圖。

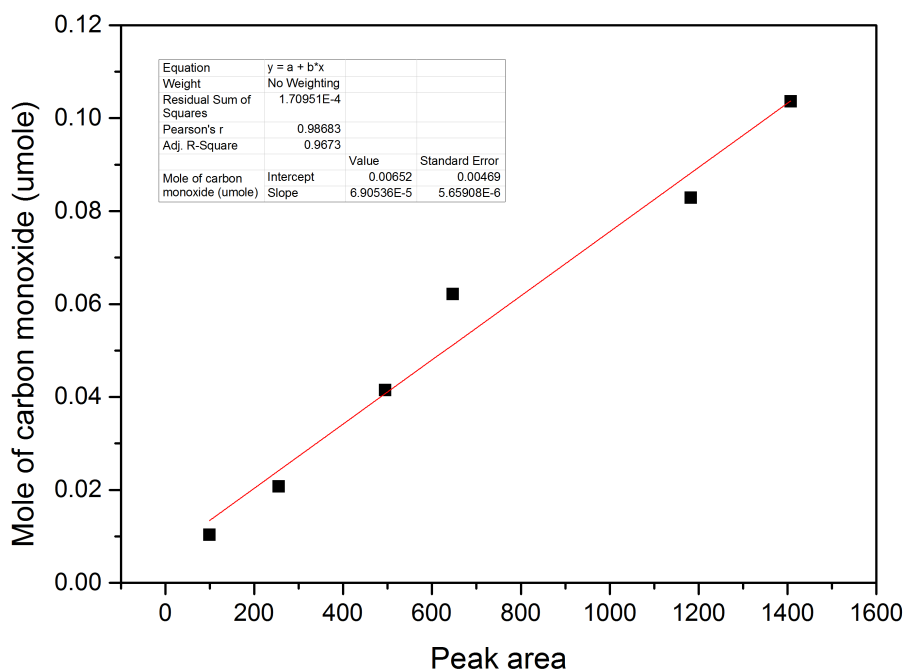


Figure 3-18. Calibration line of CO from GC-TCD

$$y = 6.90536e-5x - 0.00652 \quad (3.10)$$

$$R^2 = 0.9673$$



3.6.3. 二氧化碳檢量線

二氧化碳標準品是由三福氣體所訂製之 99.9995 % CO₂ 標準氣，並以 GC-TCD 作為分析儀器進行二氧化碳的濃度檢測。檢量線之量測方法如下。首先先將氣體鋼瓶連結 125 mL 之玻璃集氣瓶，集氣瓶之出口端浸入水中以確保空氣不會進入集氣瓶內，在檢測的過程中氣體持續充排於集氣瓶，以確保瓶內之壓力穩定。以氣密針手動取 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 mL 之標準氣打入 GC-TCD 中，並以理想氣體方程式換算二氧化碳之莫耳數，即可得到檢量線。Figure 3-19 為 CO₂ 之檢量線圖，其 R² 數值為 0.99896，表示此檢量線為可信賴之回歸線圖。

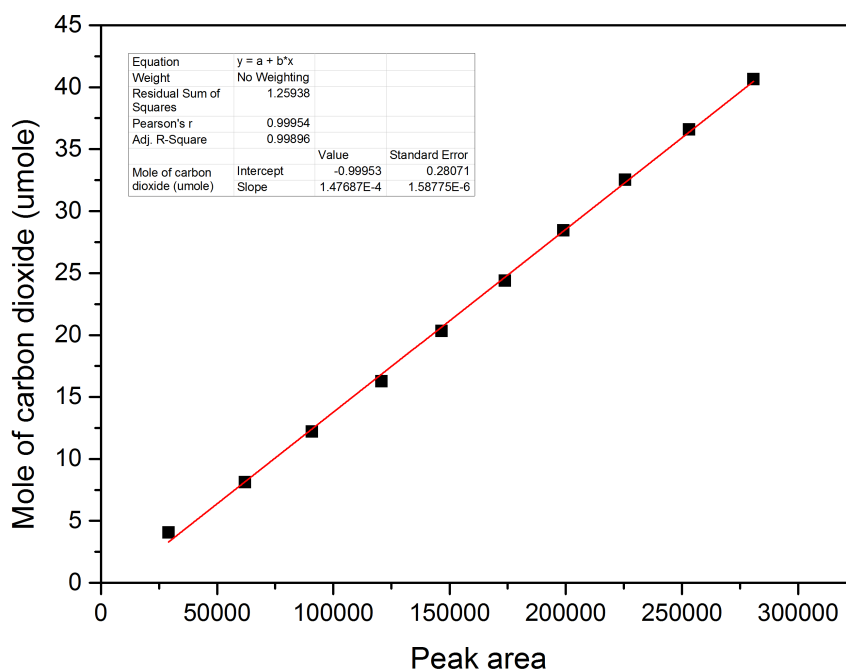


Figure 3-19. Calibration line of CO₂ for GC-TCD

$$y = 1.47687e-4x - 0.99953 \quad (3.11)$$

$$R^2 = 0.99896$$



3.6.4. 甲烷檢量線

甲烷標準品是由三福氣體所訂製之 200 ppm CH₄/He 標準氣，並以 GC-FID 作為分析儀器進行甲烷的濃度檢測。檢量線之量測方法如下。首先先將氣體鋼瓶連結 125 mL 之玻璃集氣瓶，集氣瓶之出口端浸入水中以確保空氣不會進入集氣瓶內，在檢測的過程中氣體持續充排於集氣瓶，以確保瓶內之壓力穩定。以氣密針手動取 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mL 之標準氣打入 GC-FID 中，並以理想氣體方程式換算甲烷之莫耳數，即可得到檢量線。Figure 3-20 為 CH₄ 之檢量線圖，其 R² 數值為 0.99859，表示此檢量線為可信賴之回歸線圖。

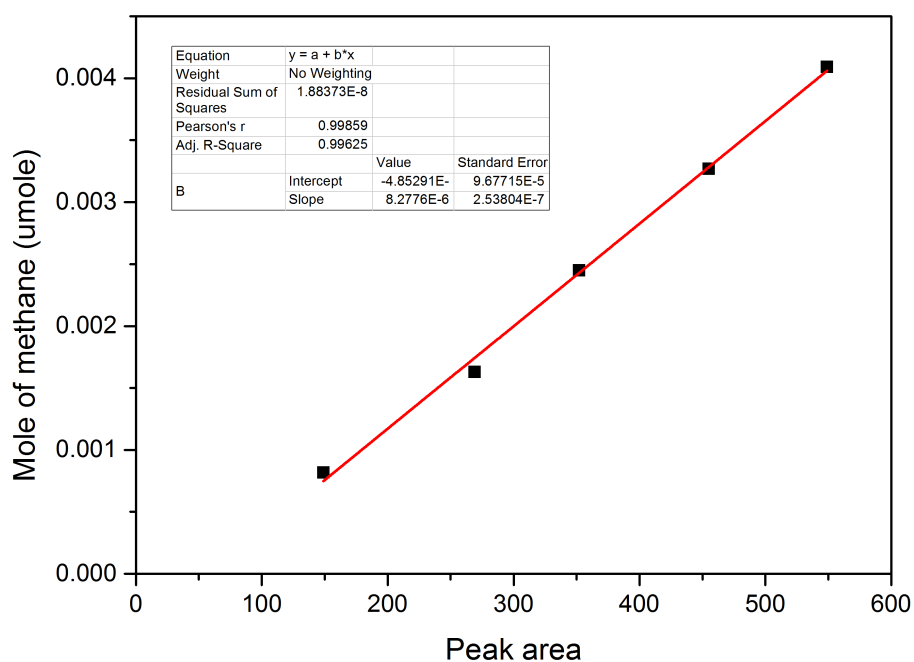


Figure 3-20. Calibration line of CH₄ from GC-FID

$$y = 8.2776e-6x - 4.85291e-4 \quad (3.12)$$

$$R^2 = 0.99859$$

3.6.5. 氫氣檢量線

氫氣標準品是由豐明氣體所訂製之 99.9995 % H₂ 標準氣，並以 GC-TCD 作為分析儀器進行氫氣的濃度檢測。檢量線之量測方法如下。首先先將氣體鋼瓶連結 125 mL 之玻璃集氣瓶，集氣瓶之出口端浸入水中以確保空氣不會進入集氣瓶內，在檢測的過程中氣體持續充排於集氣瓶，以確保瓶內之壓力穩定。以氣密針手動取 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 之標準氣打入 GC-TCD 中，並以理想氣體方程式換算氫氣之莫耳數，即可得到檢量線。Figure 3-21 為 H₂ 之檢量線圖，其 R² 數值為 0.99825，表示此檢量線為可信賴之回歸線圖。

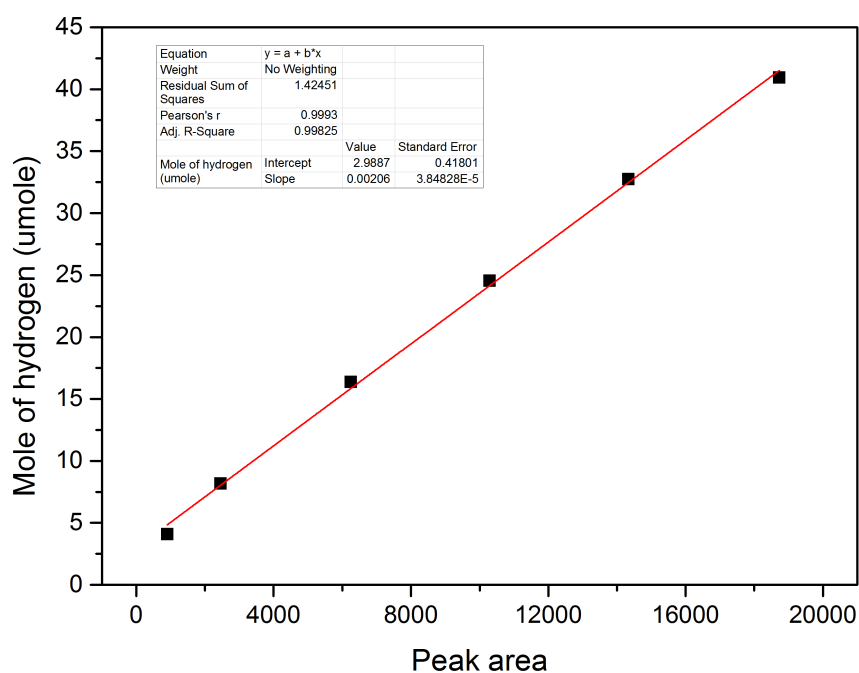


Figure 3-21. Calibration line of H₂ from GC-TCD

$$y = 0.00206x + 2.9887 \quad (3.13)$$

$$R^2 = 0.99825$$



3.7. 反應裝置

3.7.1. 一階段反應器

在本研究中，首先以一階段反應器進行二氧化碳氫化產甲醇實驗及逆水合氣反應實驗，並分別研究兩反應最佳之觸媒及反應條件，挑選出最佳之觸媒進行兩階段反應器 CAMERE 實驗，並與一階段反應器實驗進行比較分析。

一階段反應器裝置圖如 Figure 3-22 所示，本實驗所使用之不鏽鋼反應管為長度 30 cm 之 1/2" 長管，觸媒以填充的方式裝填於反應管之中間，上下以石英棉固定，並維持相同高度之觸媒床，在不鏽鋼反應管前與後分別連結兩個玻璃集氣瓶，以方便量測進口氣體濃度與出口氣體濃度，在反應管後的所有管線以加熱帶包覆，避免甲醇及水氣在管線中冷凝而影響分析，反應溫度以熱電偶與溫控器加以控制，所有進料氣體以浮子流量計控制流速，其中二氧化碳及氫氣作為反應氣進行二氧化碳氫化反應，氫氣作為曝氣 (purge) 用途，將反應前的空氣趕出反應器外。所有反應物及產物以 1 mL 之氣密針取針打入 GC-TCD 及 GC-FID，並以檢量線換算莫耳數。

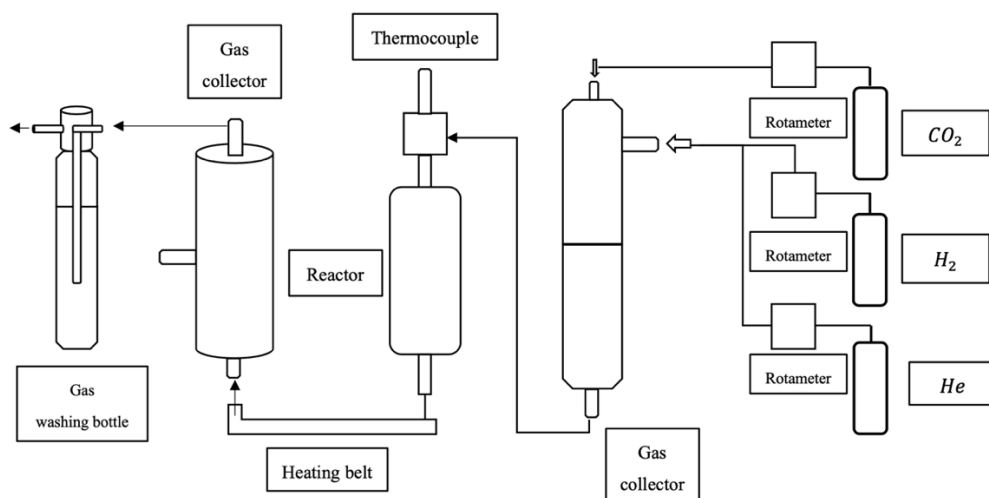


Figure 3-22. Experiment setup of one-stage reactor

在一階段反應器之實驗流程如 Figure 3-23 所示，對於二氧化碳氫化反應產甲醇、逆水合氣反應之流程基本上一樣，只因為觸媒種類不同因此有不同之觸媒還原溫度，此外，在二氧化碳氫化反應產甲醇之反應溫度設定於攝氏 230 至 260 度，逆水合氣反應溫度設定為攝氏 350 至 500 度，其餘反應條件如下所示：

- (1) 二氧化碳流速: 10 mL/min
- (2) 氫氣流速: 40 mL/min
- (3) 觸媒用量: 0.5 g
- (4) 觸媒床高度: 1 cm
- (5) GHSV: 3157 1/h
- (6) 反應時間: 3 h

反應流程中，首先將待測之觸媒裝填於反應管中，並以石英棉上下固定，接著待反應器皆以鎖緊後，以氫氣曝氣十分鐘並以 GC 檢測無空氣殘留，而後以氫氣進行觸媒還原一小時，其還原溫度依據不同觸媒而定，最後切換氫氣及二氧化碳進行反應，其反應結果以一小時為單位以氣密針於 GC-TCD 及 GC-FID 進行分析。

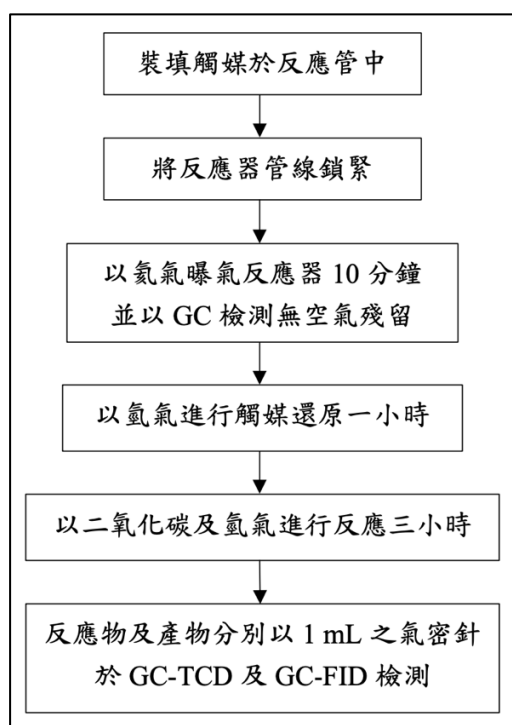


Figure 3-23. Experimental procedures of one-stage reactor

3.7.2. 兩階段反應器

在兩階段反應器以進行 CAMERE 實驗，其裝置圖如 Figure 3-24 所示，其裝置圖基本上與一階段反應器之裝置圖相似，差別在於在兩階段反應器系統中設有兩支 30 cm 不鏽鋼反應管，第一支反應管以進行逆水合氣反應使用，第二支反應管以進行二氧化碳氫化產甲醇反應，而兩支反應管中間設有一支相同之不鏽鋼管以作為乾燥管使用，以將在第一支反應管所產生之水氣去除，而詳細之反應條件如下所示：

(7) 二氧化碳流速: 10 mL/min

(8) 氫氣流速: 40 mL/min

(9) 逆水合氣觸媒用量: 0.5 g

(10) 二氧化碳產甲醇觸媒用量: 0.5 g

(11) 乾燥劑用量: 5 g

(12) 觸媒床高度: 1 cm

(13) GHSV: 3157 1/h

(14) 反應時間: 3 h

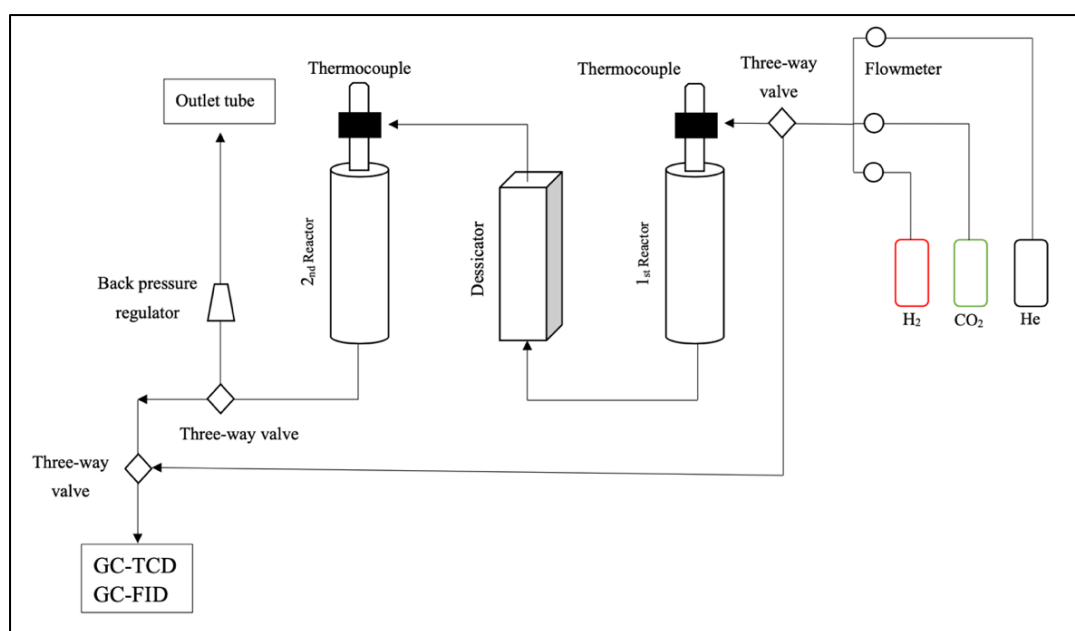


Figure 3-24. Experiment setup of twin reactors for CAMERE process

在兩階段反應器進行 CAMERE 實驗流程中，如 Figure 3-25 所示，首先將待測之觸媒，包含逆水合氣觸媒及二氧化碳氫化產甲醇觸媒皆裝填於反應管中，並以石英棉上下固定，而乾燥劑也裝填於乾燥管中上下以石英棉固定之，接著待反應器皆以鎖緊後，以氫氣曝氣十分鐘並以 GC 檢測無空氣殘留，而後以氫氣進行觸媒還原一小時，其還原溫度依據不同觸媒而定，逆水合氣觸媒及二氧化碳氫化產甲醇觸媒之還原溫度均不同，最後切換氫氣及二氧化碳進行反應，其反應結果以一小時為單位以氣密針於 GC-TCD 及 GC-FID 進行分析，在 CAMERE 實驗中，其挑選之觸媒及反應條件都是以一階段反應器所最佳化完之反應條件，並以 CAMERE 結合探討兩階段反應器的效益。

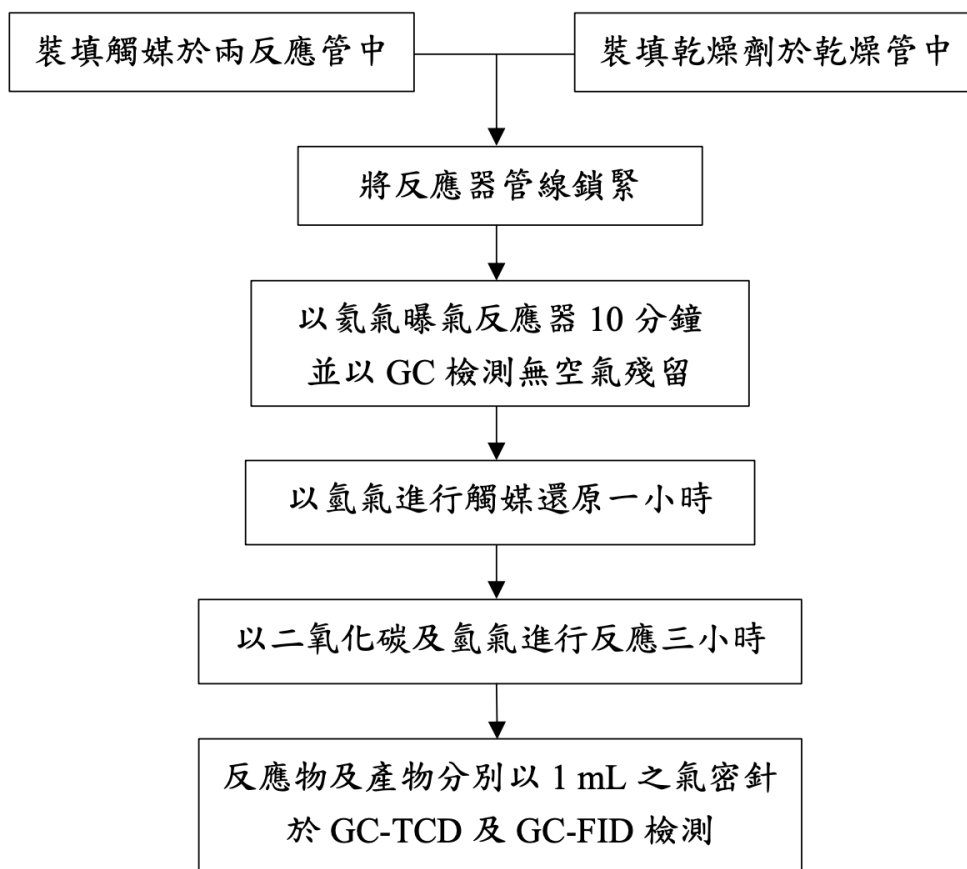


Figure 3-25. Experiment procedures of CAMERE process

所有實驗之觸媒表現之計算方式如下所示：

$$\text{CO}_2 \text{ conversion (\%)} = \frac{\text{outlet CO} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_4(\text{mole})}{\text{inlet CO}_2(\text{mole})} \times 100 \% \quad (3.14)$$

$$\text{CO selectivity (\%)} = \frac{\text{outlet CO}(\text{mole})}{\text{outlet CO} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_4(\text{mole})} \times 100 \% \quad (3.15)$$

$$\text{CH}_3\text{OH selectivity (\%)} = \frac{\text{CH}_3\text{OH}(\text{mole})}{\text{outlet CO} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_4(\text{mole})} \times 100 \% \quad (3.16)$$

$$\text{CH}_4 \text{ selectivity (\%)} = \frac{\text{CH}_4(\text{mole})}{\text{outlet CO} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_4(\text{mole})} \times 100 \% \quad (3.17)$$

$$\text{CH}_3\text{OH yield (\%)} = \text{CO}_2 \text{ conversion (\%)} \times \text{CH}_3\text{OH selectivity (\%)} \div 100 \quad (3.18)$$

$$\text{CO yield (\%)} = \text{CO}_2 \text{ conversion (\%)} \times \text{CO selectivity (\%)} \div 100. \quad (3.19)$$

$$\text{Carbon balance (\%)} = \frac{\text{outlet CO} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_4(\text{mole})}{\text{inlet CO}_2 - \text{outlet CO}_2(\text{mole})} \times 100 \% \quad (3.20)$$

$$\text{GHSV(1/h)} = \frac{\text{flow rate} \left(\frac{\text{mL}}{\text{h}} \right)}{\text{catalyst packed bed volume (mL)}} \quad (3.21)$$

$$\text{Space time yield} \left(\frac{\text{mg methanol}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}} \right) = \frac{\text{CH}_3\text{OH yield} \times \text{GHSV(1/h)}}{24.5 \left(\frac{\text{L}}{\text{mol}} \right) \times \text{catalyst weight(g)}} \times M_{\text{methanol}} \quad (3.22)$$

(3.14)、(3.15)、(3.16)、(3.17)中之公式使用 outlet CO + CH₃OH+CH₄ 而非 inlet CO₂ – outlet CO₂ 原因為在氣相層析儀檢測中，真實量測之產物轉換之 C 莫耳數與消耗掉之 CO₂ 存在誤差，此誤差之來源為在本研究之反應系統中，在進口端設有進口端集氣瓶，出口端也設有出口端集氣瓶，而因為氣相層析儀在每次



檢測之時間需耗時約 15 min，因此進口端與出口端之量測時間會相差 15 min，而這段時間之間隔會使得浮子流量計因壓力變化而產生些微之震盪變化，使得整體反應流速略有變化，因此使得整體二氧化碳濃度會有著些許差異，這就使得以進口端二氧化碳莫耳數減去出口端二氧化碳莫耳數的數值，與產生出之產物回推之二氧化碳消耗莫耳數產生誤差。此誤差將使得計算之轉化率、選擇率失真，利用 (3.20) 算出之平均反應的 Carbon balance 約為 85 % - 90 %，雖然整體碳平衡仍然是相當高，但仍有 10 % - 15 % 之誤差，為了使最終觸媒表現之數據較為精確，因此本研究選擇以真實量測到之產物推算消耗之 C 莫耳數，以求得較精確之數據。

此外，本研究所有觸媒表現的分析數據，都是在反應氣以氣相層析儀每隔一小時分析一次數據，連續三小時之分析數據穩定後，才進行之數據計算，因此所有觸媒表現之數據，包含轉化率、選擇率、產率皆為反應系統在穩定狀態之數據。

第4章 觸媒性質分析與討論



4.1. XRD 結晶繞射分析

透過與 JCPDS card 資料庫進行比對，XRD 結晶繞射分析可以幫助我們鑑定觸媒材料之成分進而判斷成功合成與否，甚至於觸媒混合晶相中進行特定晶相之辨識。於熱觸媒研究中，異原子的摻雜對於熱觸媒之合成是非常普遍的合成方法，透過 XRD 的特徵峰可幫助確認合成之觸媒的成分與化合物狀態，並可根據 Bragg's law 與標準繞射峰之 2θ 位置比對，可幫助我們分析最佳之摻雜參數。同時我們亦可透過 Scherrer's equation 計算觸媒之平均晶粒大小，此參數常被認為影響熱觸媒之活性位點的比表面積，對於反應的活性也造成一定之影響。依據上述概念，對本研究之逆水合氣觸媒及二氧化碳氫化觸媒材料進行 XRD 分析

逆水合氣觸媒

首先本研究中使用 Alfa Aesar 生產之商用 Cu/ZnO/Al₂O₃ 觸媒，其成分含有 CuO、ZnO、Al₂O₃、MgO，其重量比例於 2.4.2 中有詳細說明。由 Figure 4-1 之 XRD 圖可以理解此觸媒的成分及結晶性高低。標準圖譜 48-1548 為 CuO，其主要繞射特徵峰為 $2\theta = 35.5^\circ$, 38.7° 為主要特徵峰，呈現氧化銅之(002), (111)晶面，標準圖譜 36-1451 為 ZnO，其主要繞射特徵峰為 $2\theta = 31.7^\circ$, 34.4° , 36.3° 為主要特徵峰，呈現氧化鋅之(100), (002), (101)晶面，由鍛燒後之觸媒可得到 CuO、ZnO 之特徵峰，且其結晶性相對來說比較差，在 $2\theta = 26^\circ$ 之特徵峰為促進劑 MgO，且在 XRD 圖譜中觀測不到 Al₂O₃ 之特徵峰，推斷在此觸媒中因 Al₂O₃ 為非結晶性結構。在攝氏 350 度下還原之觸媒，其多出 $2\theta = 43.3^\circ$ 之特徵峰，此特徵峰來自於 CuO 被氫氣還原後之 Cu，此證明商用 Cu/ZnO/Al₂O₃ 能藉由氫氣進一步活化 Cu 金屬。

此外，在還原過後之 XRD 圖中仍然保有一部分之 CuO 並沒有被完全還原為 Cu，使得在 $2\theta = 35.5^\circ, 38.7^\circ$ 仍然出現 CuO 之特徵峰，這可能來自於本研究在還原觸媒時間不足所致。在反應後之 XRD 圖，觀察四種反應溫度下之 XRD 特徵峰可以發現，在攝氏 350 度及 400 度下反應之觸媒，其觸媒本身之 CuO 皆以還原成 Cu 並在反應三小時後仍維持 Cu 之狀態，在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 的活性位點為 Cu⁺ 及 Cu，若能維持 Cu⁺ 及 Cu 在反應中的穩定性可提升觸媒效果⁴⁸，由此可以在攝氏 350 度及 400 度下，此觸媒仍能維持優良之觸媒表現。然而，當反應溫度提升至攝氏 450 度及 500 度下，金屬 Cu 之特徵峰強度下降，這可能來自於在高溫反應下觸媒積碳或被大量水氣毒化而失活之現象，使得活性位點無法在反應過程中維持活性，導致觸媒活性下降。

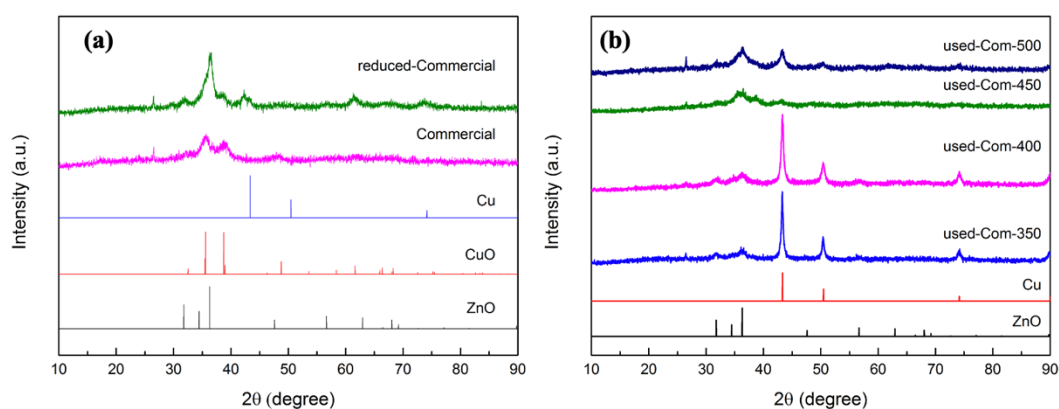


Figure 4-1. XRD patterns of commercial Cu/ZnO/Al₂O₃. (a) fresh; (b) used

2 % Co/CeO₂ 之 XRD 圖如 Figure 4-2 所示。標準圖譜 78-1970 為 Co₃O₄，其主要繞射特徵峰為 $2\theta = 36.8^\circ, 65.2^\circ$ 為主要特徵峰，呈現 Co₃O₄ 之 (311), (440) 晶面，標準圖譜 34-0394 為 ZnO，其主要繞射特徵峰為 $2\theta = 28.5^\circ$ 為主要特徵峰，呈現氧化鋅之 (111) 晶面⁴⁹。由鍛燒後之觸媒 XRD 圖可以發現觸媒呈現與標準圖譜 CeO₂ 完全相同之特徵峰，而在 Co₃O₄ 之特徵峰上沒有任何的顯現，這是因為在此觸媒的合成上只混摻約 2 wt% 之 Co 於觸媒中進行共沉澱，其重量百分比率過於微小，使得在 XRD 的檢測上無法偵測到其繞射特徵峰，而還原後的觸媒可發

現與鍛燒後之觸媒 XRD 圖譜沒有差異，可知在攝氏 500 下以氫氣還原並不會對 CeO_2 產生晶面或成分之影響，而因為 Co 的低重量百分比率也無法從 XRD 得出其餘之訊息。最後對於反應後之 XRD 圖比較可以發現，在攝氏 350 度及 500 度下反應後之觸媒，與還原後之觸媒比較並沒有明顯之差別，所有反應後及還原後之 XRD 圖譜均呈現一系列 CeO_2 之特徵峰，可推得在此反應溫度區間進行逆水合氣反應對於此觸媒並沒有溫度上之影響。

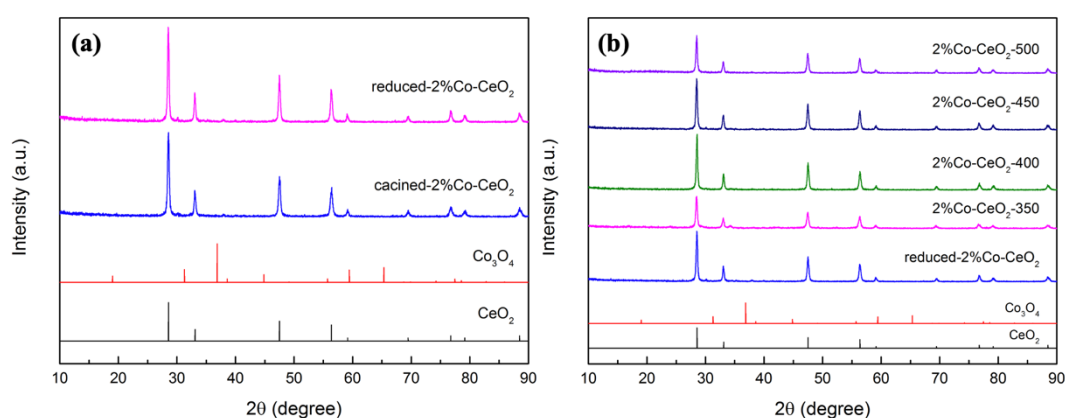


Figure 4-2. XRD patterns of 2 % Co/CeO₂. (a) fresh; (b) used

NiCu/Al₂O₃ 之 XRD 圖如 Figure 4-3 所示。標準圖譜 10-0425 為 Al₂O₃，其主要繞射特徵峰為 $2\theta = 37.5^\circ$, 45.8° , 67.3° 為主要特徵峰，呈現三氧化二鋁之(311), (400), (440)晶面，標準圖譜 48-1548 為 CuO，其主要繞射特徵峰為 $2\theta = 35.5^\circ$, 38.7° 為主要特徵峰，呈現氧化銅之(002), (111)晶面，標準圖譜 003-1018 為 Cu，其主要繞射特徵峰為 $2\theta = 43.3^\circ$, 50.4° 為主要特徵峰，呈現銅之(111), (200)晶面。由鍛燒後之觸媒 XRD 圖譜可以發現其表現出 Al₂O₃ 與 CuO 之特徵峰，但因為 NiO 相較 CuO 的結晶性較差，因此無法觀察出其特徵峰，且此觸媒之結晶性較差，這是由於此觸媒是以含浸法製成，其載體為本身為結晶性差的 Al₂O₃，因此導致整體觸媒之結晶性較差。以氫氣還原之 XRD 圖譜可觀察出在經過氫氣在攝氏 500 度下還原後，觸媒中之 CuO 被加以還原成 Cu，且在還原過後幾乎觀測不

到 CuO 之特徵峰，可證明銅皆已處在金屬還原狀態下，此外，仍然觀測不到 Ni 的特徵峰，但在 Cu 之特徵峰有些微位移之現象，還原後之 Cu 特徵峰為 $2\theta = 43.7^\circ$ ，與 Cu 標準圖譜中之特徵峰 $2\theta = 43.3^\circ$ 有些微位移之現象，推測 NiO 在還原過後與 Cu 產生了 CuNi 合金，使得 XRD 峰有位移之現象⁵⁰。最後反應後之觸媒與還原之觸媒 XRD 圖譜毫無差別，在攝氏 350 至 500 度下反應後之觸媒皆表現出 Cu 及 Al₂O₃ 之特徵峰，證明在此反應條件下此觸媒是非常穩定的狀態，無觸媒失活之問題發生。

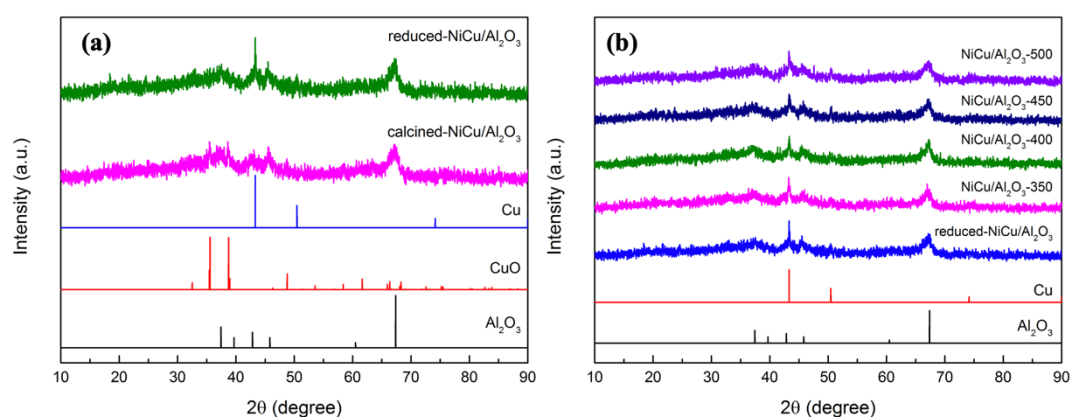


Figure 4-3. XRD patterns of NiCu/Al₂O₃. (a) fresh; (b) used

FeCuCs/Al₂O₃ 之 XRD 圖如 Figure 4-4 所示。標準圖譜 48-1548 為 CuO，其主要繞射特徵峰為 $2\theta = 35.5^\circ, 38.7^\circ$ 為主要特徵峰，呈現氧化銅之(002), (111)晶面，標準圖譜 04-0784 為 Fe₂O₃，其主要繞射特徵峰為 $2\theta = 35.1^\circ$ 為主要特徵峰，呈現三氧化二鐵之(110)晶面，標準圖譜 10-0425 為 Al₂O₃，其主要繞射特徵峰為 $2\theta = 37.5^\circ, 45.8^\circ, 67.3^\circ$ 為主要特徵峰，呈現三氧化二鋁之(311), (400), (440)晶面。鍛燒後之觸媒呈現 CuO、Fe₂O₃、Al₂O₃ 之特徵峰，而 Cs₂O 由於本身為非結晶性之化合物，因此無法從 XRD 探測⁸。在還原後之觸媒 XRD 上，在文獻中以攝氏 700 度下進行還原，但本研究由於實驗儀器的限制，因此以攝氏 500 度下進行還原，為了比較兩者之差異，因此做了不同還原溫度之比較，並發現在越高溫還原下有利於 CuO 還原為 Cu，呈現高結晶性之 Cu 特徵峰。在反應後之觸媒與在攝氏 500 度下還原之觸媒相比下，可發現反應後觸媒其 Cu 之特徵峰更加明顯，其

原因為在進行逆水合氣反應三小時後，觸媒仍能藉由反應中之氫氣進行還原，使得整體銅在觸媒表面上結晶性提升，因此本研究判斷此觸媒在攝氏 500 下還原對於整體反應並沒有太大差異，金屬銅仍能藉由反應過程中逐漸還原完全，以利於後續觸媒的活化反應。

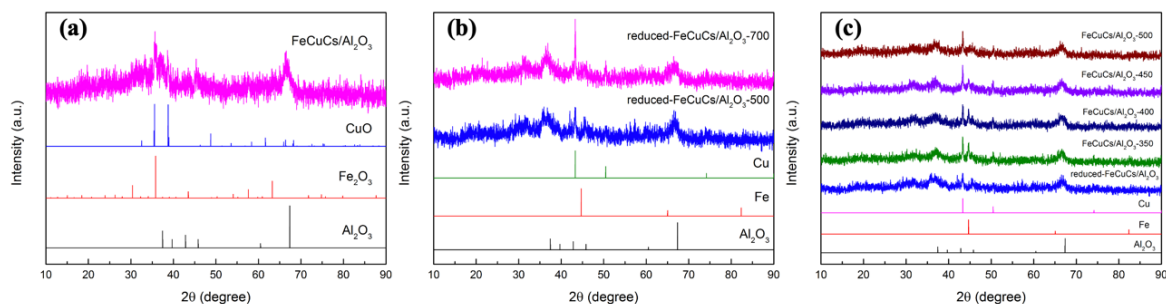


Figure 4-4. XRD patterns of FeCuCs/Al₂O₃. (a) fresh; (b) reduced; (c) used

二氧化氮化產甲醇觸媒

首先以兩種不同活性位點之觸媒 Cu/ZnO/Al₂O₃ 及 Pd/ZnO 的 XRD 圖，如 Figure 4-5 所示。Cu/ZnO/Al₂O₃ 主要對應 CuO 及 ZnO 之特徵峰，而 Al₂O₃ 因為其在鍛燒條件下無法形成晶體，所以無法探測出特徵峰，而反應過後之觸媒因氫氣還原而使 CuO 轉換為 Cu，在不同溫度下之 XRD 皆一致。而在 Figure 4-6 所示之 Pd/ZnO 在 $2\theta = 33.89^\circ$ 對應 PdO 之特徵峰，且其餘特徵峰完美對應 ZnO 之特徵峰，在被氫氣還原及反應後 PdO 被氫氣還原並與 ZnO 反應成為 PdZn alloy，並在 $2\theta = 41.18^\circ, 44.14^\circ$ 展現 PdZn alloy 之特徵峰。

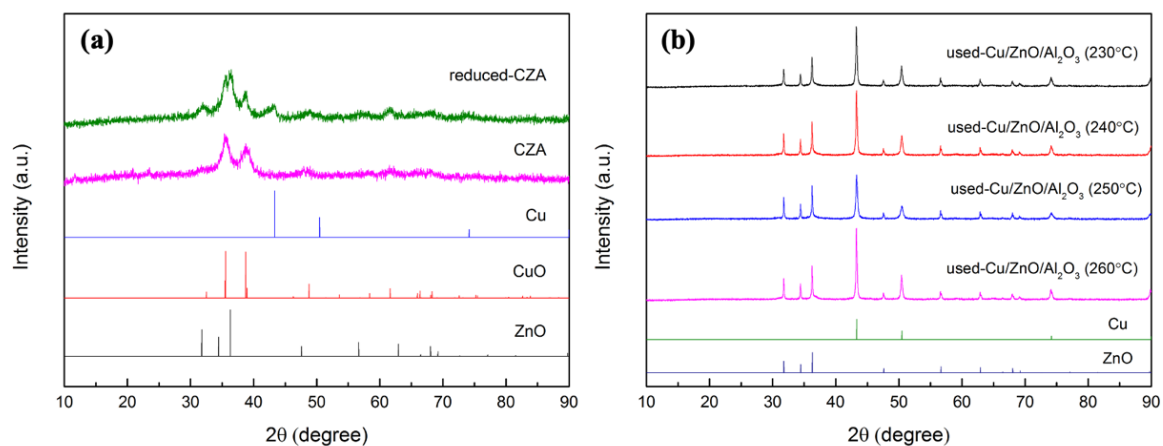


Figure 4-5. XRD patterns of Cu/ZnO/Al₂O₃. (a) fresh; (b) used

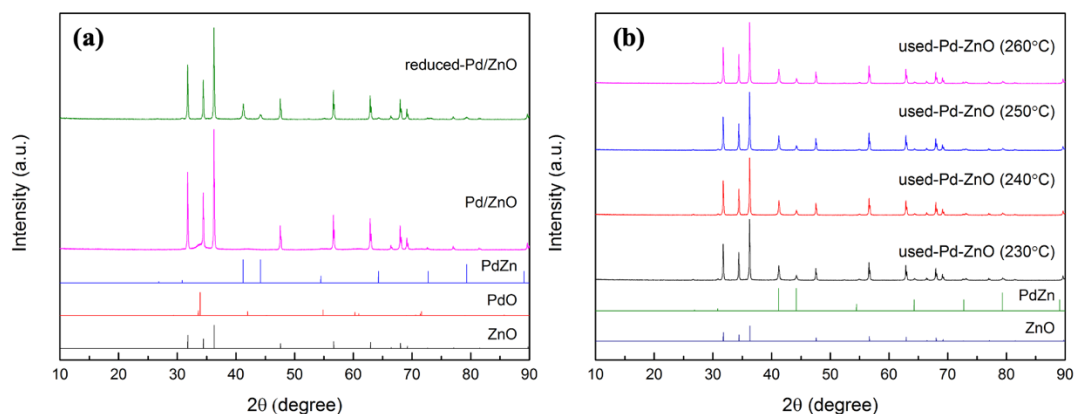


Figure 4-6. XRD patterns of Pd/ZnO. (a) fresh; (b) used

本研究針對 Cu/ZnO/Al₂O₃ 之銅鋅莫耳比率進行了研究，以探討其與觸媒之關係，由 Figure 4-7 之 XRD 圖可觀測當 Cu 之莫耳比率越高時，在鍛燒過後有較高之 CuO 結晶性，然而在反應之觸媒，其主要反應活性位點 Cu 之特徵峰強度為 (6:3:1) > (7:2:1) > (5:4:1)，因此判定在莫耳比率 6:3:1 下觸媒有較加之活性位點狀態。

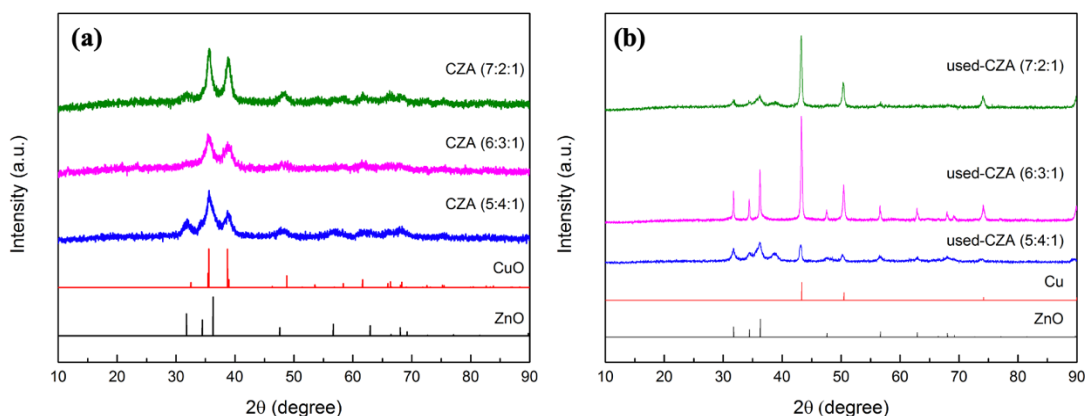


Figure 4-7. XRD patterns of CZA with different molar ratio. (a) calcined; (b) used

本研究討論不同金屬促進劑對於銅鋅觸媒之影響，選用 Al₂O₃、Ga₂O₃、ZrO₂、La₂O₃、CeO₂ 以共沈澱與銅鋅觸媒結合，由鍛燒後之觸媒可發現，不同促進劑有著不同之觸媒結晶性，由 Figure 4-8 可看出，其中以 Ga₂O₃ 展現出最佳之觸媒結晶性，而反應後之觸媒之金屬 Cu 之強度也以 Ga₂O₃ 最佳，顯示 Ga₂O₃ 對於增進

銅在觸媒之結晶性有較佳之效果。

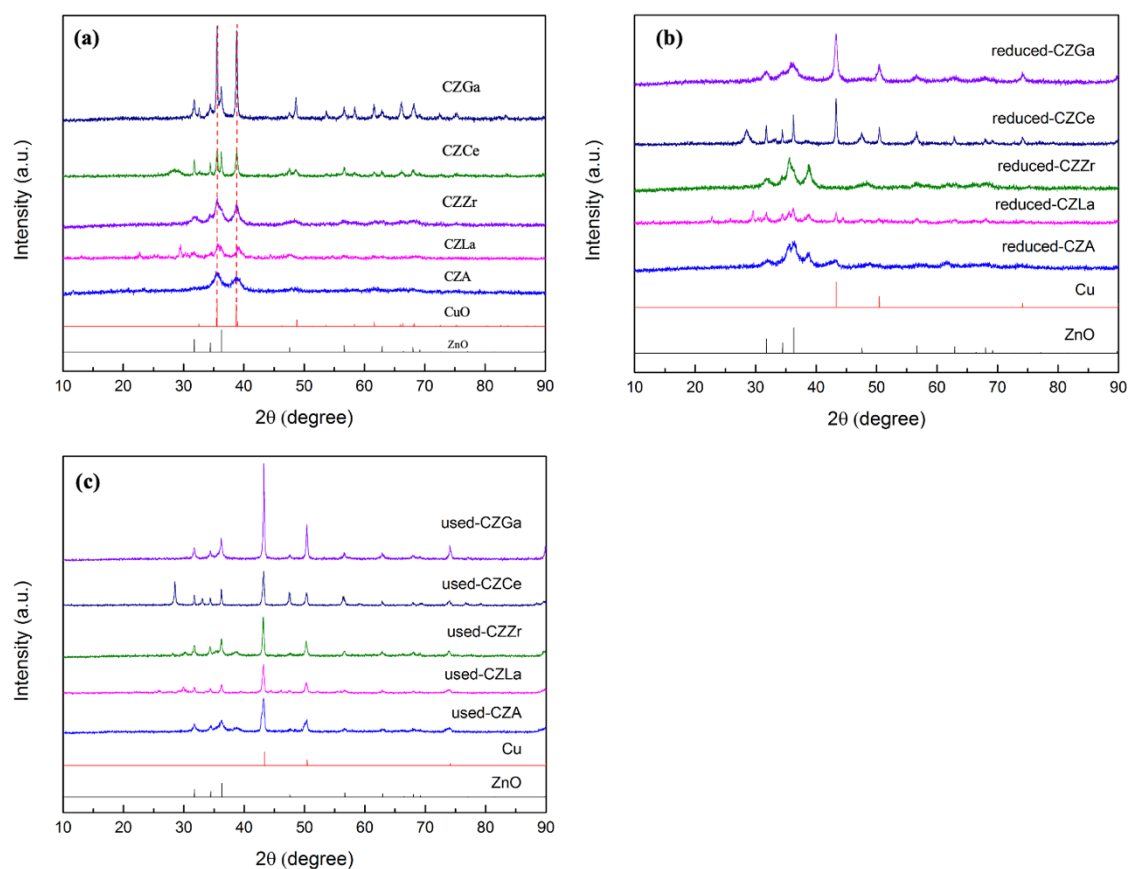


Figure 4-8. XRD of Cu/ZnO with different promoters. (a) calcined; (b) reduced; (c) used

在確認最佳之金屬促進劑、銅鋅莫耳數比後，本研究選用 Cu/ZnO/Ga₂O₃ 作為主要研究觸媒，並維持銅鋅莫耳比為 6:3，並參考文獻選擇混摻 3 mol% Mg, Mn，以增加觸媒對於二氧化碳之吸附力，提升觸媒之轉換效率^{39,51}。從 Figure 4-9 中可看出，由鍛燒後之 XRD 可發現混摻金屬後之觸媒其整體結晶性皆下降，且在反應後之觸媒也顯示出較差之活性金屬銅之特徵峰強度，但由於混摻金屬之目的在於提升觸媒之二氧化碳吸附能力，因此仍需要以其他分析檢測觸媒其他之增進情況。

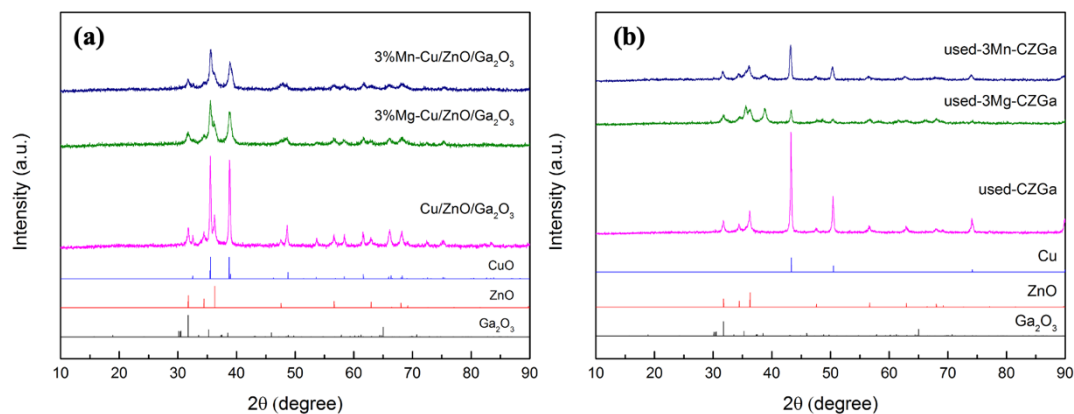


Figure 4-9. XRD of CZGa with different dopants. (a) calcined; (b) used

本研究之六方氮化硼為載體的疏水性觸媒，為了探討最佳金屬負載量與不同促進劑對於觸媒之效益，首先以不同金屬負載量進行觸媒合成，以 Figure 4-10 之 XRD 圖觀測出 h-BN 的特徵峰位於 $2\theta = 26.67^\circ$ ，且其特徵峰強度隨著金屬負載量上升而下降。而為了不失去疏水性之特性，本研究選擇 20 wt% 作為金屬負載量，並以不同金屬促進劑 Ga、Ce、La 來改善觸媒，由 XRD 圖觀測出加入金屬促進劑後皆有效提升觸媒氧化銅及氧化鋅之特徵峰強度，顯示其增進之觸媒結晶性。

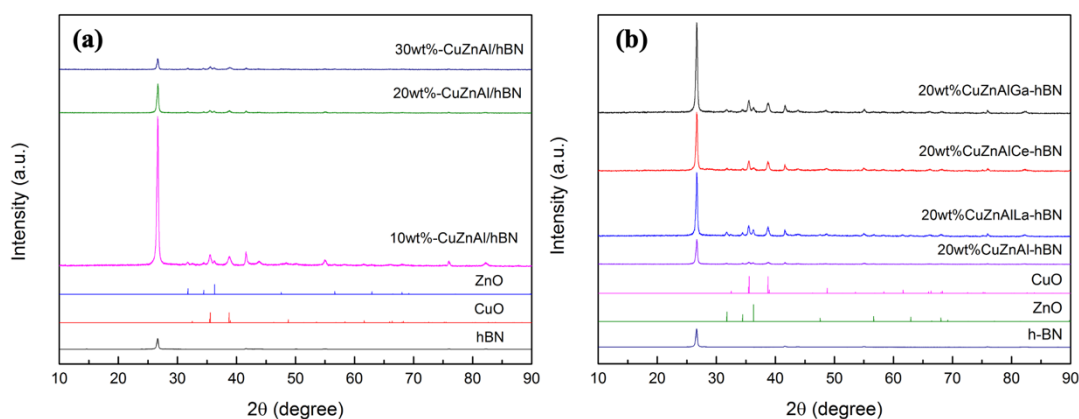


Figure 4-10. XRD patterns of (a) CZA/hBN with different metal loading; (b) 20CZA/hBN with different promoters

結晶尺寸 (Crystallite size)



透過 Scherrer's equation 之計算，可以將 XRD 圖譜上之特徵峰計算得出對應峰所代表之元素、化合物結晶尺寸。由 Table 4-1 可以比較出不同促進劑對於銅鋅觸媒之影響，經由計算結果可分析出，Cu/ZnO/Ga₂O₃ 在還原過後有著最小之 Cu 結晶尺寸，代表金屬銅在觸媒表面之顆粒是最小的，由於五種觸媒皆使用相同之莫耳比率合成，因此越小顆粒之金屬銅代表其在觸媒表面分散程度最高，較少金屬銅團聚之現象，因此可透過結晶尺寸之計算判斷 Ga₂O₃ 對於銅鋅觸媒來說是最佳之促進劑。此外，從金屬銅之結晶尺寸大小依序為：CeO₂ > La₂O₃ > ZrO₂ > Al₂O₃ > Ga₂O₃ 判斷，ZrO₂、Al₂O₃、Ga₂O₃ 三個促進劑仍然是最佳之三種金屬氧化物促進劑以減小銅在觸媒表面之結晶尺寸，提升觸媒表面銅之分散程度。

Table 4-1. Crystallite size between different Cu/ZnO based catalysts after reduction at 350 °C for 1 hour

Catalyst	Cu (111) crystallite size (nm)	Cu (200) crystallite size (nm)
Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃	19.9	13.9
Cu/ZnO/La ₂ O ₃	38.9	25.9
Cu/ZnO/CeO ₂	52.0	38.7
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	26.3	18.9
Cu/ZnO/ZrO ₂	33.8	21.4

Table 4-2 則計算出了銅鋅觸媒在不同促進劑下之反應後金屬銅之結晶尺寸，並且經由 Table 4-1 之比對可以更進一步分析觸媒在經過二氧化碳氫化反應過後對於金屬銅結晶尺寸之影響。由比較可發現，Cu/ZnO/Ga₂O₃ 在反應過後之金屬銅結晶顆粒由 19.9 nm 上升至 66.9 nm，顯示出 Cu/ZnO/Ga₂O₃ 在反應過後有活性金屬團聚之現象，也導致整體觸媒表面之活性金屬分散程度下降。而其餘促進

劑在反應後在金屬銅之結晶尺寸並沒有顯著之差異，顯示其餘四種觸媒 Cu/ZnO/La₂O₃、Cu/ZnO/CeO₂、Cu/ZnO/Al₂O₃、Cu/ZnO/ZrO₂ 並未有明顯活性金屬團聚之現象，這也可論證出，Ga₂O₃ 之促進劑雖然可以大幅提升觸媒表面金屬銅之分散程度，並且降低金屬銅在表面之結晶尺寸，但經過反應後卻也較容易因為二氧化碳氫化反應而造成金屬銅再次團聚再一起，失去原有之高分散程度。

Table 4-2. Crystallite size between different Cu/ZnO based catalysts after reaction

Catalyst	Cu (111) crystallite size (nm)	Cu (200) crystallite size (nm)
Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃	66.9	52.7
Cu/ZnO/La ₂ O ₃	27.8	21.8
Cu/ZnO/CeO ₂	39.6	25.3
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	24.3	16.3
Cu/ZnO/ZrO ₂	36.1	35.3

而 Table 4-3 計算出在反應後不同之 Cu/ZnO/Ga₂O₃ 觸媒的金屬銅結晶尺寸，由表格中結果可發現，在混摻 Mg、Mn 金屬之後使得整體 Cu/ZnO/Ga₂O₃ 有效提升在反應後維持金屬銅為小結晶尺寸之能力，同時也代表混摻金屬有穩固活性位點之功用，並能提升觸媒維持高金屬銅分散程度之能力，有助於幫助觸媒在二氧化碳氫化反應之過程中維持高觸媒表現。

Table 4-3. Crystallite size between different Cu/ZnO/Ga₂O₃ catalysts after reaction

Catalyst	Cu (111) crystallite size (nm)	Cu (200) crystallite size (nm)
Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃	66.9	52.7
3Mg-Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃	37.3	20.6
3Mn-Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃	28.9	22.8



4.2. 場發射掃描式電子顯微分析

對於觸媒表面形貌與結構判斷上，場發射掃描式電子顯微鏡是相當有力的分析儀器。由於本研究中之熱觸媒材料的導電性不佳，若直接觀測可能造成樣品表面電荷累積而使成像模糊不清，因此需要在載台上事先鍍上一層白金以增加導電性。

Figure 4-11 分別為 Cu/ZnO/Al₂O₃ 之鍛燒後及還原後 SEM 圖，可發現此觸媒的表面形貌為團聚之氧化物結構，這與合成方法之共沈澱有很大之關聯，而還原後之觸媒整體外觀上並沒有太大差異，仍以團聚之形貌為主。

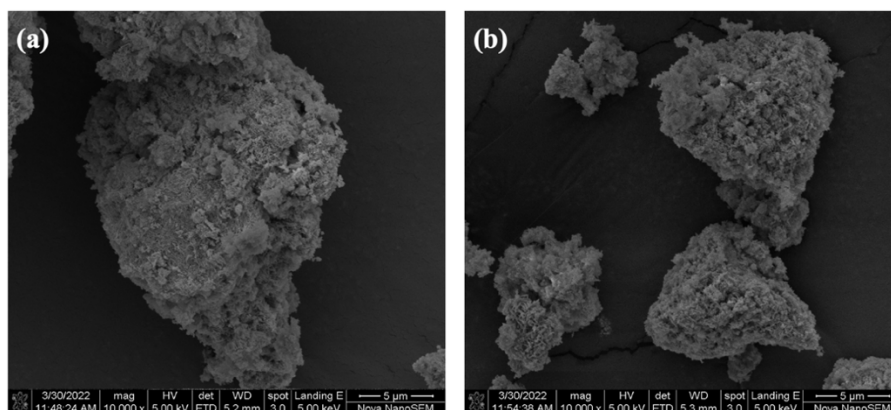


Figure 4-11. The SEM images of Cu/ZnO/Al₂O₃. (a) calcined; (b) reduced

本研究中以不同促進劑進行銅鋅觸媒的合成，為了解不同促進劑對於觸媒表面形貌上之差異，因此以 Figure 4-12 分析各個促進劑所合成之銅鋅觸媒之 SEM 圖。由圖中可以發現，四種不同之促進劑合成銅鋅觸媒皆呈現大量顆粒團聚之結構，在 SEM 儀器的 50000 倍率下仍無法看見其顆粒的樣貌，判斷由於銅鋅觸媒之合成步驟為共沈澱鍛燒，因此前驅物再經由高溫鍛燒後會使金屬氧化物團聚，即使鍛燒後經由研磨使顆粒變小，但仍無法避免在微觀尺度下觸媒團聚之現象。但經由與 EDS 相互比對下，仍可以判斷出觸媒中之氧化銅會呈現如針狀之結構，氧化鋅會呈現圓柱狀之結構，由於四種觸媒氧化銅與氧化鋅之比例非常高，使得四種觸媒皆呈現相似之結構。

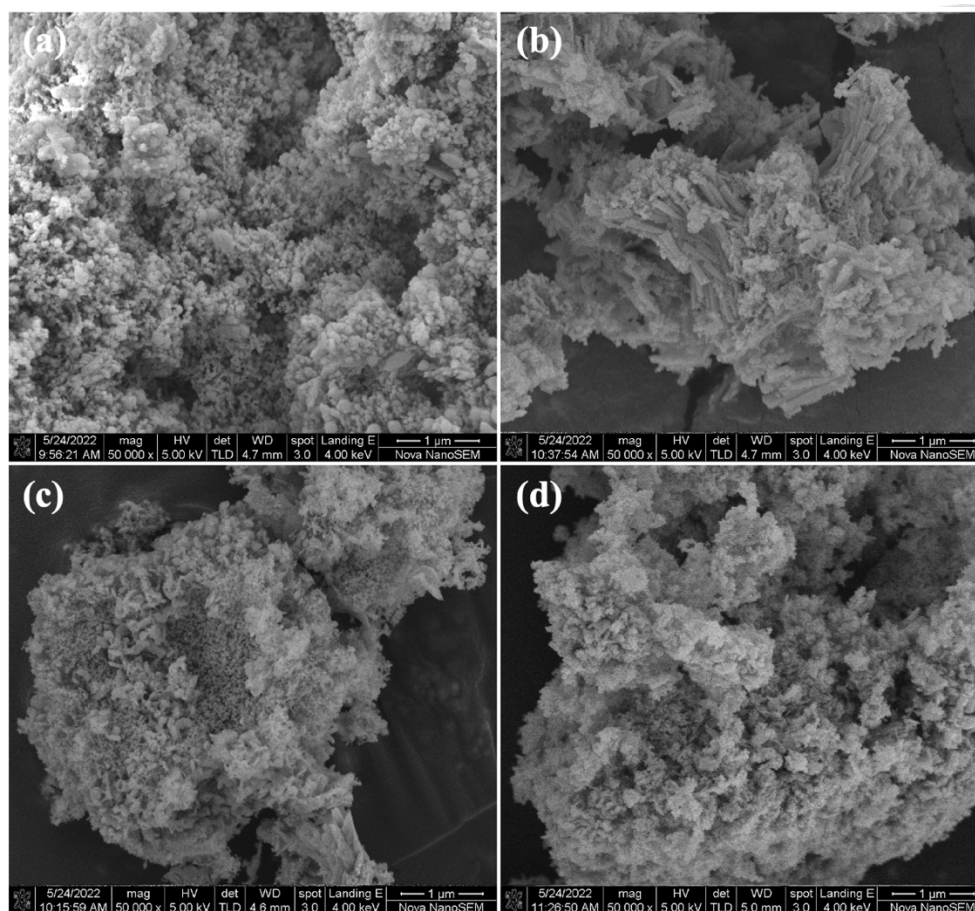


Figure 4-12. The SEM images of (a) CZCe; (b) CZGa; (c) CZLa; (d) CZZr

Figure 4-13 為 3 mol% Mg-CZGa 之 SEM 圖，由結果可以發現當以 3 mol % Mg 混摻於 CZGa 觸媒中時，可發現在表面上有結構上之改變，從 Figure 4-12 圖中之 CZGa 觸媒表面為柱狀及針狀結構混合之表面形貌，但在 3 mol% Mg-CZGa 之表面形貌為如葉片般均勻分佈在表面上，推測在混摻 3 mol% Mg 後，使得銅在表面上更均勻之分散於觸媒表面上，因此使得如針狀結構之氧化銅更均勻分散，而形成像是葉片狀之結構。

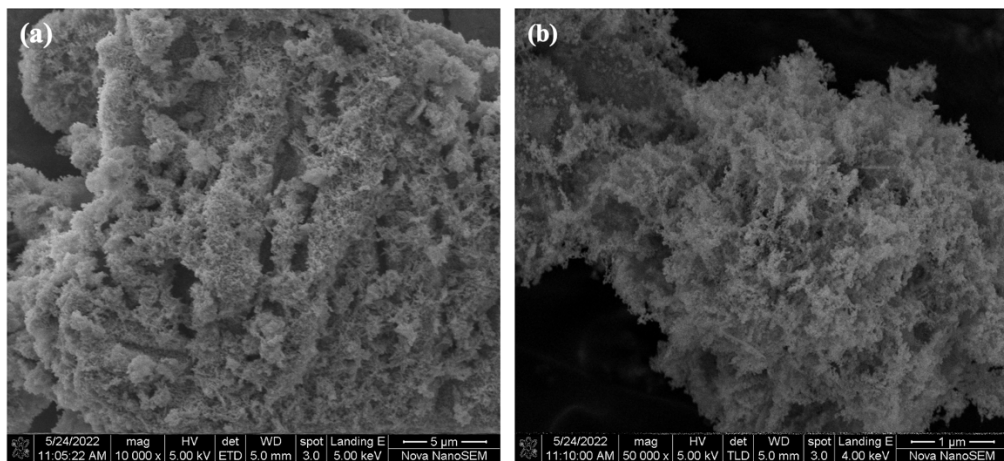


Figure 4-13. The SEM images of 3Mg-CZGa catalyst. (a) 10000 x; (b) 50000 x

Pd/ZnO 鍛燒後及還原後之 Figure 4-14 的 SEM 圖可發現，呈柱狀之 ZnO 上有許多含浸於上之 Pd 金屬，且發現 Pd 均勻散佈於 ZnO 表面，表示在合成過程中前驅物水溶液有非常均勻地被 ZnO 所吸收，而鍛燒後之觸媒與還原後之觸媒形貌並沒有太大差異。

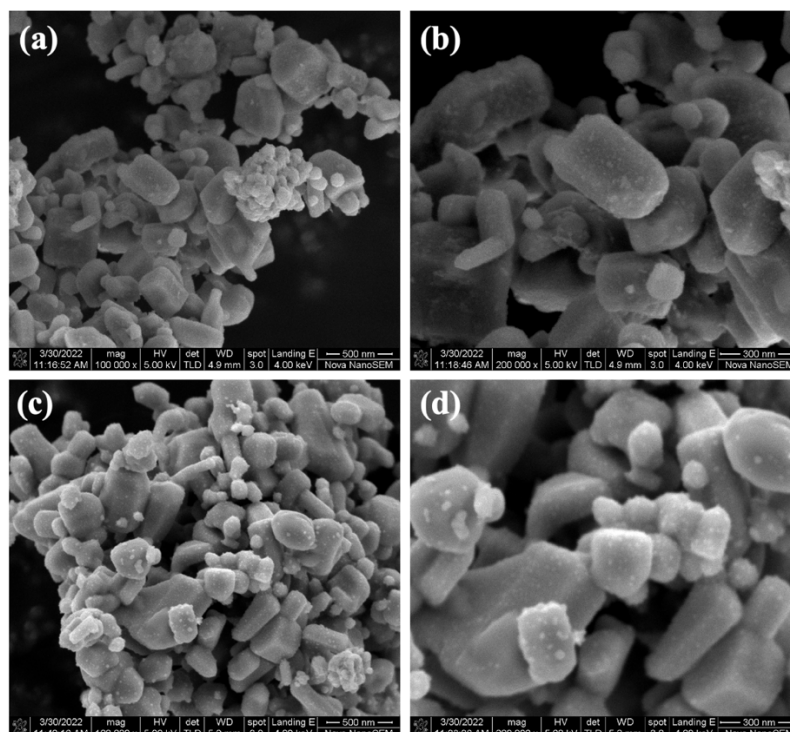


Figure 4-14. The SEM images of Pd/ZnO. (a, b) calcined; (c, d) reduced

Figure 4-15 為 h-BN 及 20 wt%-CuZnAl/h-BN 之 SEM 圖，h-BN 結構如同文獻中所提以層狀之結構上下堆疊而成，而大約以 1 微米之片狀結構上下交疊。20 wt%-CuZnAl/h-BN 在含浸金屬氧化物後呈現了團聚之結構，但仍能觀察出其結構有如球狀之結構、針狀之結構、片狀之結構，這來自於氧化銅、氧化鋅等化合物含浸於 h-BN 後之結果，而以更大倍率放大觀測可發現層狀結構之六方氮化硼顯現，因此可推測因為較高之重量比例金屬氧化物含浸於六方氮化硼上，所以在鍛燒過後會使得金屬氧化物遮蔽住六方氮化硼之上，但整體上六方氮化硼仍維持自身層狀結構之特性。

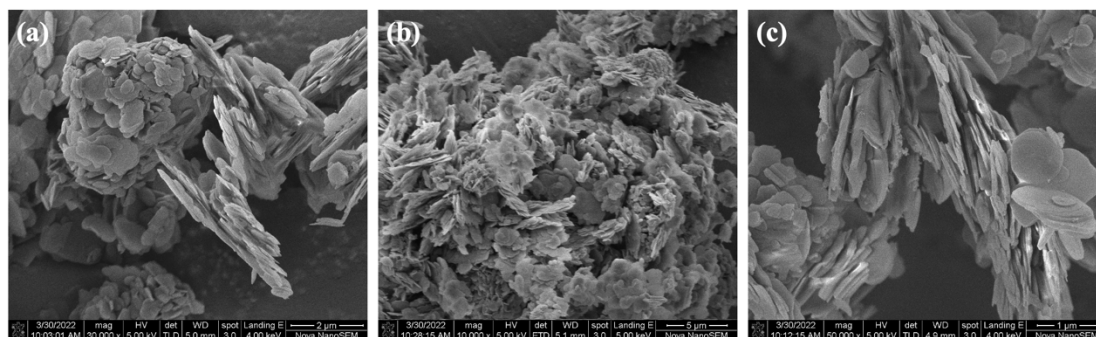


Figure 4-15. The SEM images of (a) h-BN; (b, c) calcined 20 wt%-CuZnAl/h-BN

Figure 4-16 為 20 wt%-CuZnAlLa/h-BN 之 SEM 圖，20 wt%-CuZnAl/h-BN 在含浸金屬氧化物後呈現了團聚之結構，而六方氮化硼仍以 1 微米之層狀結構存在，在還原過後之觸媒其針狀結構、片狀結構等更加明顯，推測在還原過後金屬氧化物在表面上與氫氣反應，而形成此結構覆蓋於六方氮化硼表面。

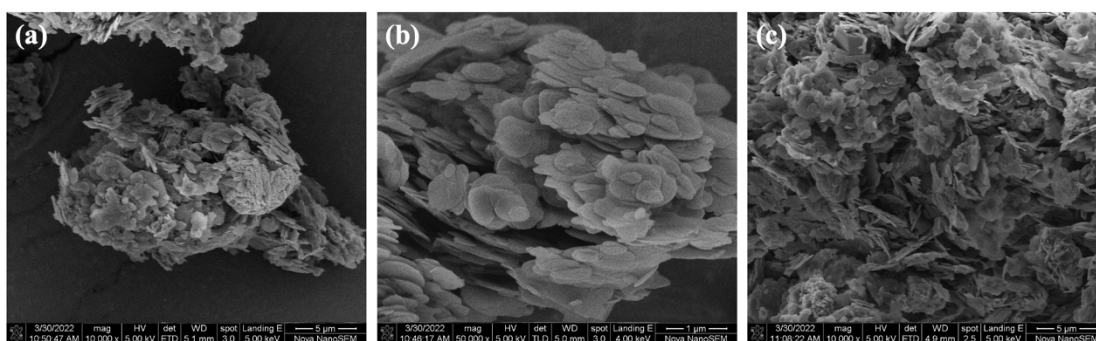


Figure 4-16. The SEM images of (a, b) calcined 20 wt%-CuZnAlLa/h-BN; (c) reduced 20 wt%-CuZnAlLa/h-BN

4.3. 能量散佈光譜分析



EDS 為掃描式電子顯微鏡常見之附屬分析儀器，利用掃描電子束激發樣品內發射出的特徵 X 光來快速進行材料內元素的定性、半定量。儘管方便快捷，EDS 除了對原子序低於 12 之原子偵測能力較差外，且由於其定量結果源自與標準物的比較，若樣品組成與參考之標準物不同，則造成定量上的誤差，因此 EDS 在定量上並非完全準確，僅能作為簡單之定性與定量分析。此外，EDS 之偵測深度根據入射電子加速電壓約為樣品表面深度 1 至 5 μm ，因此若欲分析觸媒表面奈米級的共觸媒則使用 XPS 分析較為準確。

由 Figure 4-17 之 EDS 來分析 Cu/ZnO/Al₂O₃ 之元素成分比重，首先在鍛燒後之觸媒呈現 Cu、Zn、Al、O 之元素，符合此觸媒鍛燒後為金屬氧化物之期待，但若計算元素莫耳比率後約為 Cu : Zn : Al = 5 : 3 : 1.5，與預期之 6 : 3 : 1 有一些差距，推測有以下原因，其一是在鍛燒過程中使用的為氧化鋁坩鍋，而在高溫鍛燒下會有一部分之氧化鋁與觸媒反應而混入其中，使得氧化鋁之成分比預期之高，其二是由於在共沈澱之合成過程中，前驅物無法非常均勻之分佈，因此在鍛燒後會形成團聚之金屬氧化物，因此局部掃描之 EDS 可能無法精確探測整體元素的比率。而還原後之觸媒，可觀測出 O 元素在觸媒中之比率下降，這是由於銅鋅觸媒在被氫氣在 350 °C 還原後，會使得 Cu/ZnO/Al₂O₃ 中之 CuO 被還原為 Cu 或 Cu₂O，而 ZnO 與 Al₂O₃ 因為其物理性質穩定，在低溫下不容易被氫氣還原，因此在 EDS 只探測出約 3 mol% 之 O 原子減少，可判斷出在 350 °C 氫氣還原下，Cu/ZnO/Al₂O₃ 表面上之 CuO 會部分還原成 Cu 或 Cu₂O，而在團聚結構中之 CuO 並不會與氫氣反應，使得整體觸媒結構為表面上有被還原之活性位點 Cu 或 Cu⁺，而 ZnO 與 Al₂O₃ 仍穩定存在於觸媒結構中。

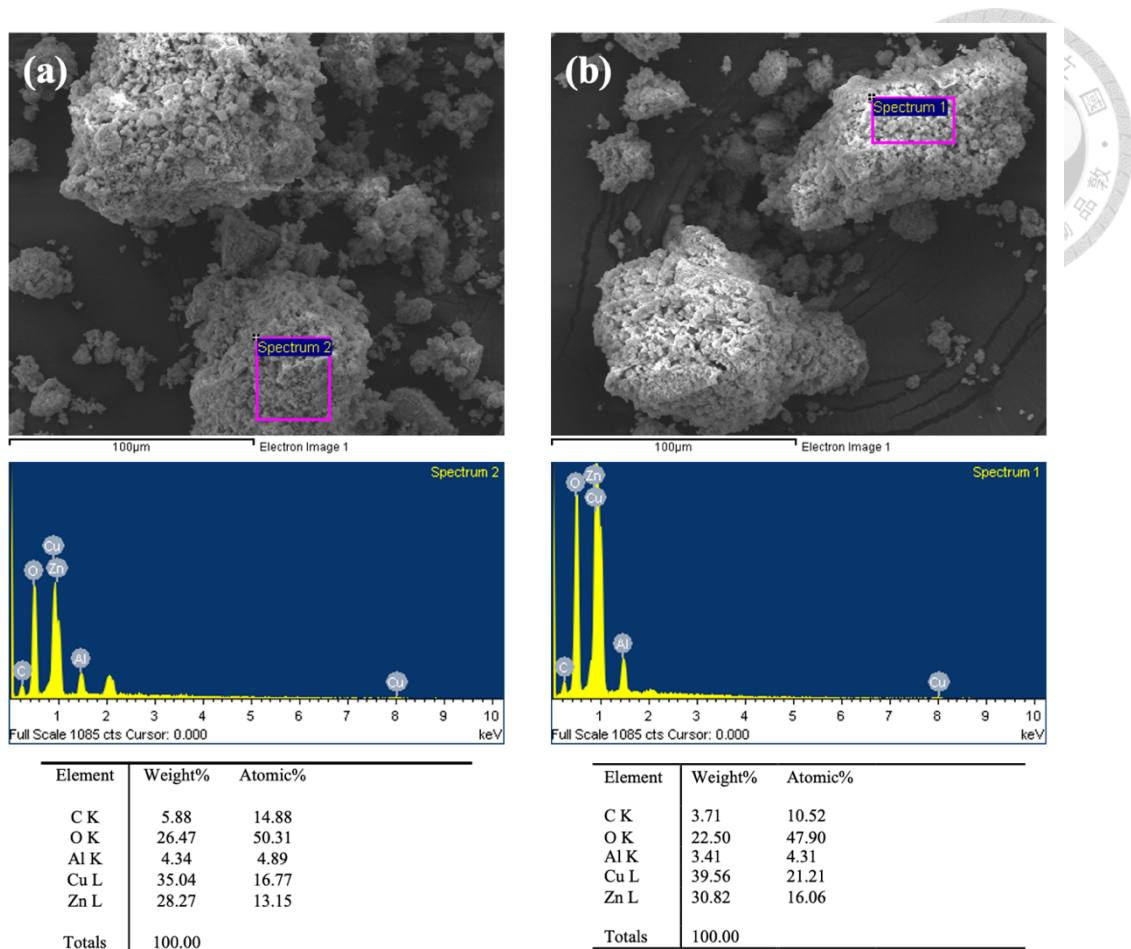


Figure 4-17. EDS of Cu/ZnO/Al₂O₃. (a) calcined; (b) reduced

Figure 4-18、Figure 4-19 為以不同促進劑合成之銅鋅觸媒，為確認促進劑皆以預期之元素莫耳比率合成，因此以 EDS 確認各觸媒之元素比率。CZCe 觸媒之 Cu : Zn : Ce = 6 : 3 : 1.4，CZLa 觸媒之 Cu : Zn : La = 6 : 3 : 1.3，CZGa 觸媒之 Cu : Zn : Ga = 6 : 3 : 1，CZZr 觸媒之 Cu : Zn : Zr = 6 : 2.7 : 1，由計算之結果可得知，在共沈澱之合成與預期之合成元素比率略有差異，推測這是由於在共沈澱過程中是以鹼性溶液調整 pH 值使得前驅物逐漸沈澱形成均勻之氫氧化物沈澱物，但合成過程中有可能無法完全反應溶液中所有前驅物，使得少部分之元素無法沈澱下來，便會使得在最終合成之觸媒元素莫耳比率略有些偏差，但整體上仍能維持一定水平之元素比率，因此本研究判斷四種觸媒皆有合成成功。

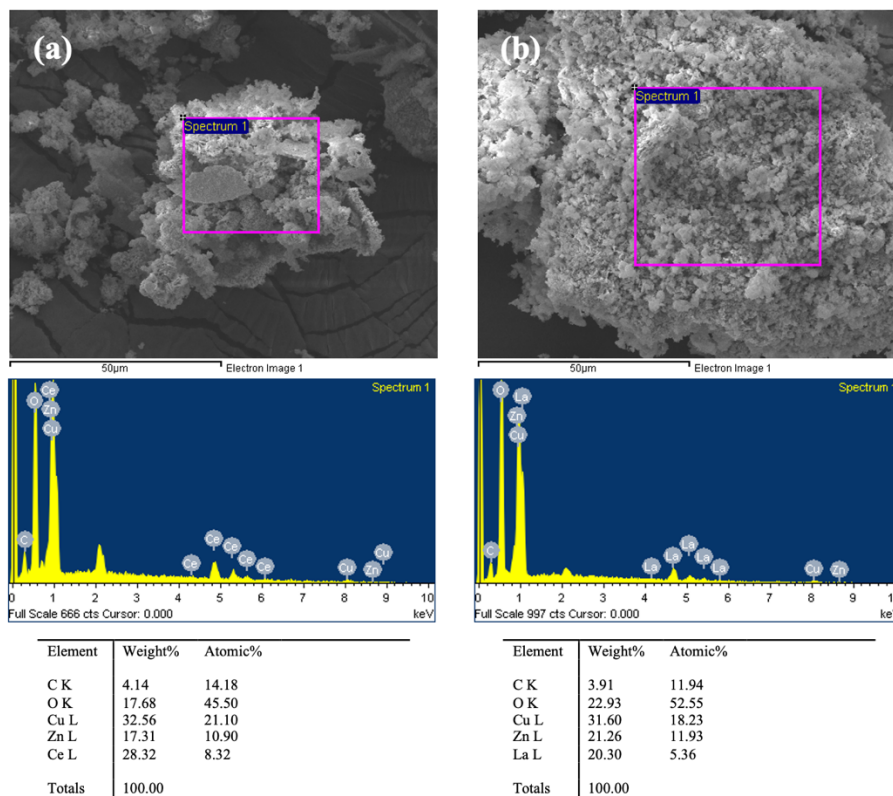


Figure 4-18. EDS of (a) CZCe; (b) CZLa

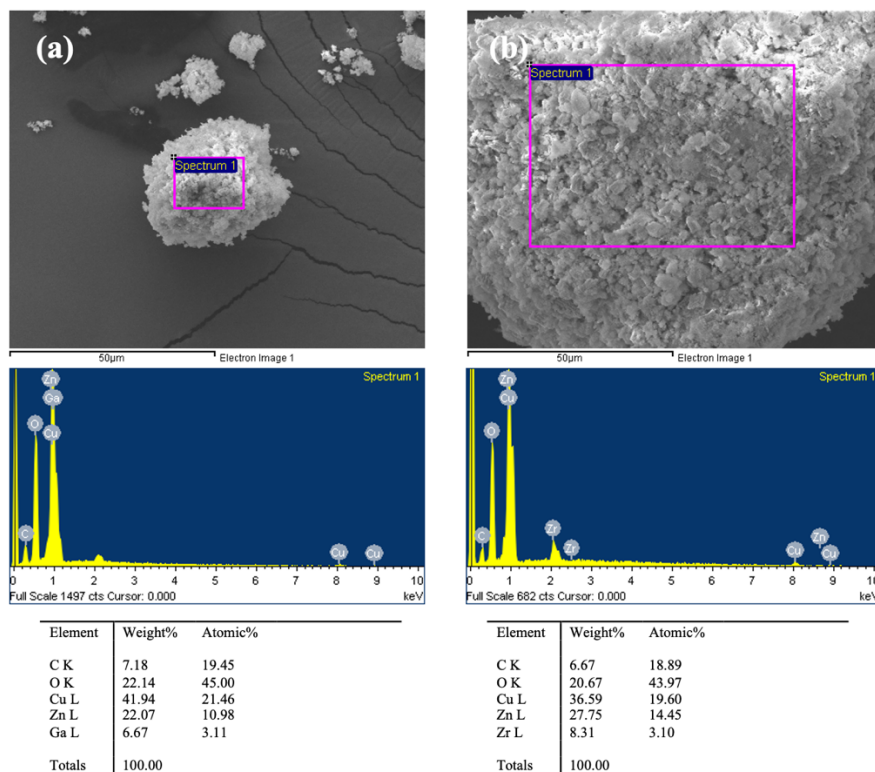


Figure 4-19. EDS of (a) CZGa; (b) CZZr

本研究以 3 mol% 比率混摻 Mg 於 CZGa 觸媒中，由於混摻比率需要精確控制，因此以 EDS 進行元素比例之確認，以了解觸媒混摻之元素真實比例。由 Figure 4-20 之分析結果可計算出 Mg 在觸媒中之比率約為 3.02 mol%，與預期之混摻比率一致，同時也證實了可運用共沈澱之合成方法混摻金屬於銅鋅觸媒中。

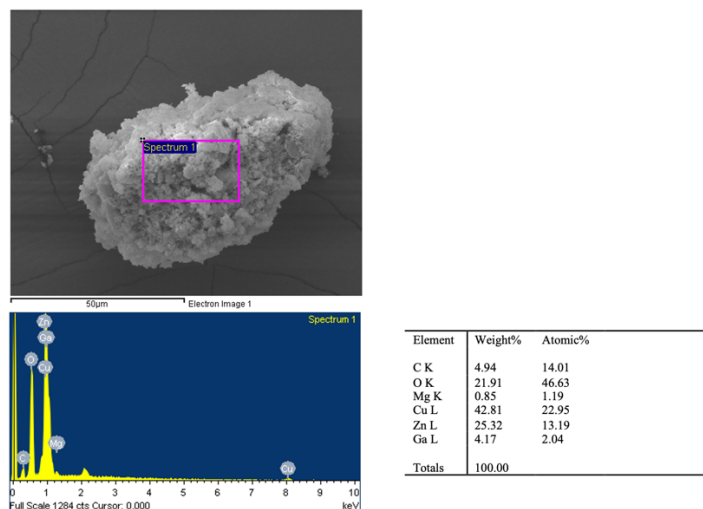


Figure 4-20. EDS of 3Mg-CZGa

Pd/ZnO 為以含浸法所合成之觸媒，因此了解觸媒之活性金屬真實之含浸重量比率與理論值之差異是相當重要的，由 Figure 4-21 之 EDS 之結果可發現，Pd 金屬含浸重量比率約為 6.88 wt%，與理論值 10 wt% 仍有些許落差，由於含浸法無法保證所有前驅物水溶液皆被載體所吸收，因此鍛燒後之觸媒含浸量略有差異是合理的，且觸媒上仍有大量之 Pd 金屬在表面上，仍能正常進行催化反應。

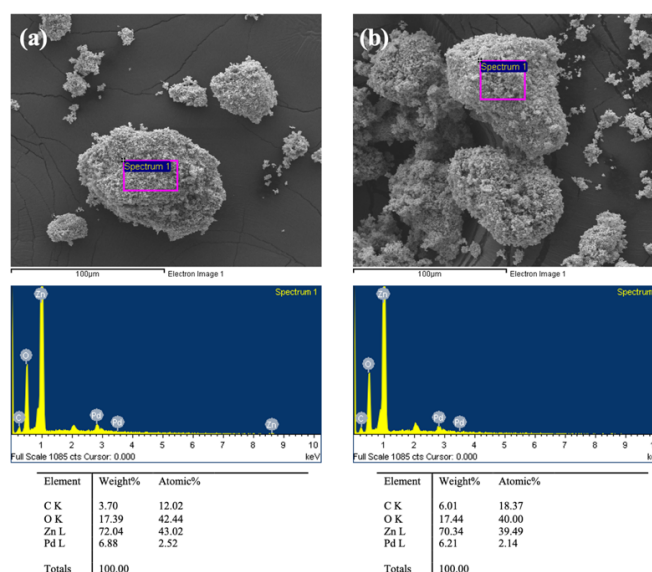


Figure 4-21. EDS of Pd/ZnO. (a) calcined; (b) reduced

Figure 4-22 為 h-BN 與 20 wt% CZA/h-BN 之 EDS 分析，首先 h-BN 之 B、N 之元素比率為 1:1，證實此商用 h-BN 之純度，而少量之 O 元素可能為背景中含有少量之空氣干擾，或是本身儀器測量之誤差。而 20 wt% CZA/h-BN 可觀察出兩項資訊，其一為總金屬含浸量僅為 10 wt%，遠低於預期之 20 wt%，顯示需加強含浸之合成方法。由於 h-BN 為疏水性極強之化合物，因此在合成過程中需以乙醇作為溶劑進行含浸法合成，然而卻也使得含浸法之效果變差，有許多前驅物無法與 h-BN 結合。其二為經過計算之元素莫耳比率為 Cu:Zn:Al=6:3:1，可見含浸法相較共沈澱法可以較精確之控制含浸之元素莫耳比率，較少誤差之產生。

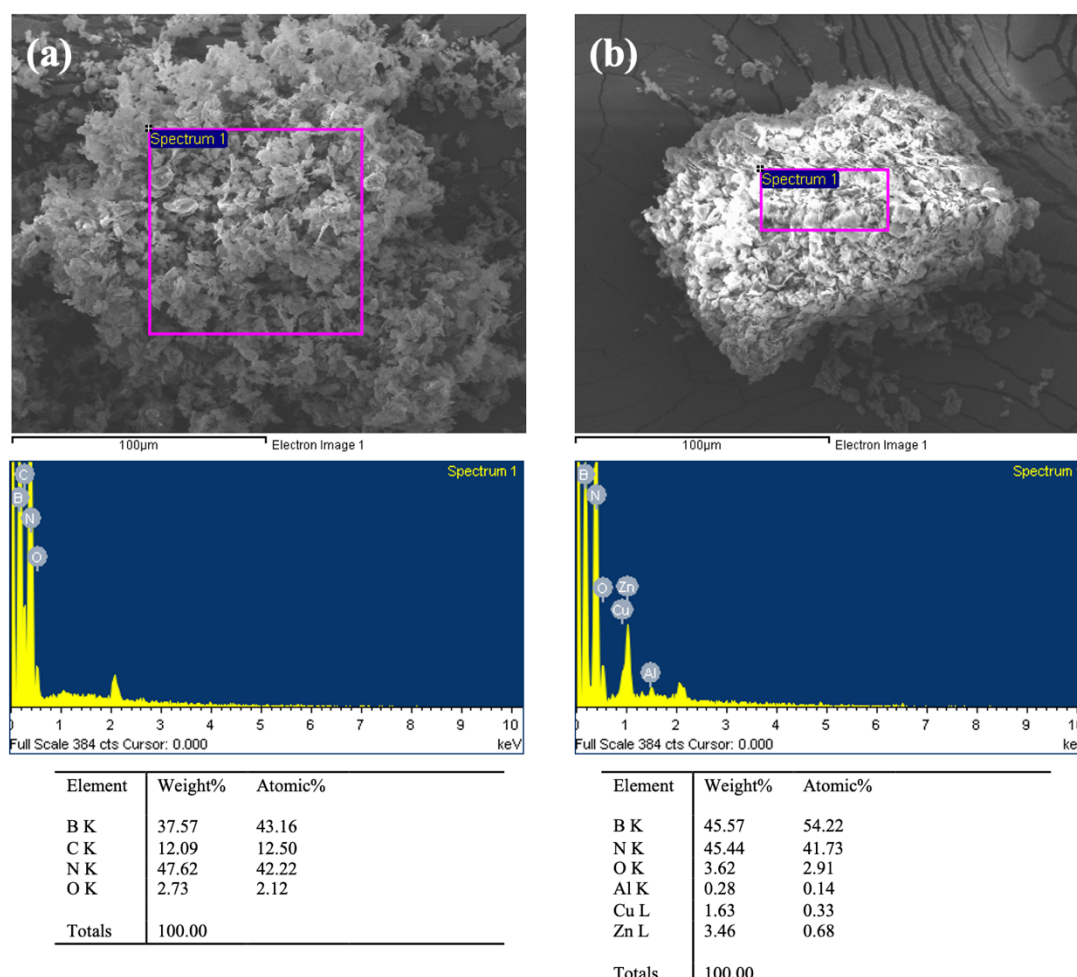


Figure 4-22. EDS of (a) h-BN; (b) 20CZA/h-BN

Figure 4-23 為鍛燒後與在 350 °C 下被氫氣還原後之 20 wt% CZALa/h-BN 的 EDS 分析，首先鍛燒後之觸媒總金屬含浸量為 12 wt%，仍低於預期之 20 wt%，而經過計算之元素莫耳比率 $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Al}:\text{La} = 6:3.2:0.4:0.6$ ，與預期之元素莫耳比率 $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Al}:\text{La} = 6:3:0.5:0.5$ 相似，可證實此觸媒之所有金屬前驅物皆有如預期含浸於 h-BN 載體上，雖然總金屬含浸量仍低於預期之數值，但由於載體之限制，向上提升之可能性不高。而還原過後之觸媒，其 O 元素有略為之下降，判斷再經由氫氣還原後，表面之 CuO 部分被還原而使得 O 元素比率下降，而觀察 B、N 元素的比例可發現，經由含浸過後之 h-BN 元素比例改變，N 略少於 B 元素，推測在含浸金屬並經由鍛燒後，有部分 h-BN 結構上被破壞，使得表面上 B、N 之元素比例失衡，但由 SEM 之結果可看出，整體上 h-BN 仍維持層狀之結構。

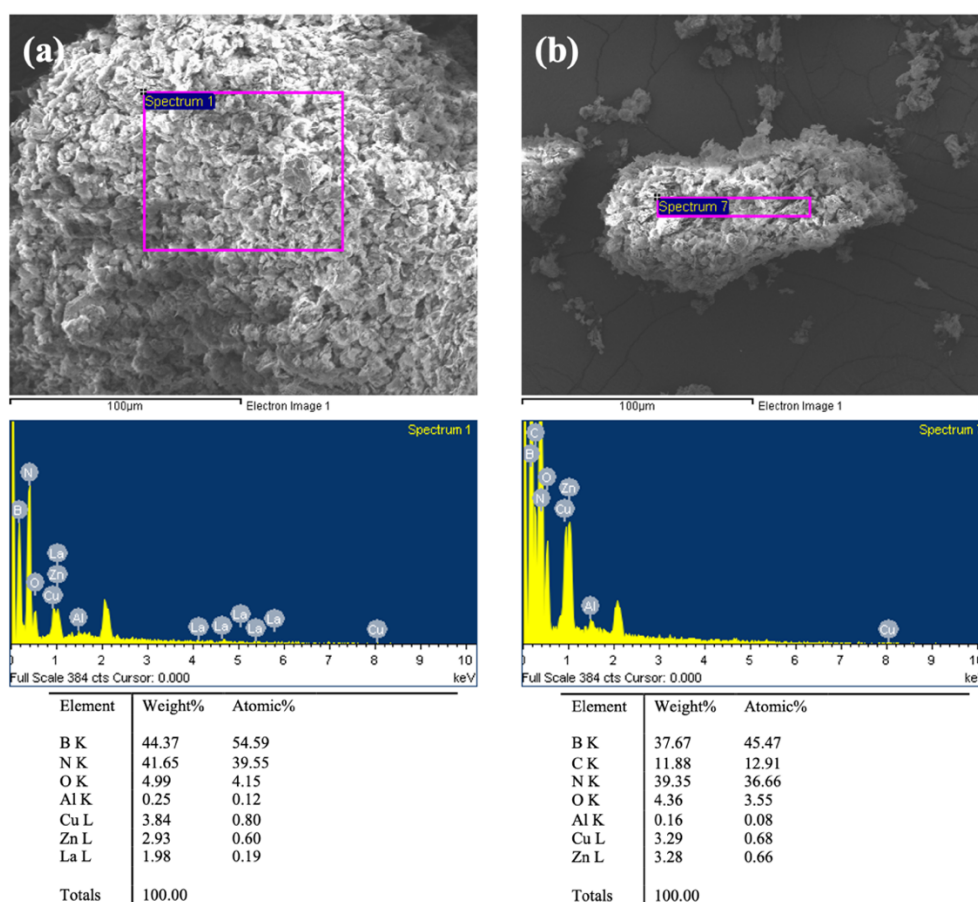


Figure 4-23. EDS of 20CZALa/h-BN. (a) calcined; (b) reduced



4.4. BET 比表面積分析

比表面積為觸媒材料之重要參數，即單位質量材料的總比表面積。一般來說比表面積的增加可有效分散反應活性點位，進而影響反應速率。本實驗以 BET 比表面積來分析不同之金屬促進劑對於銅鋅觸媒比較面積之影響，其結果如 Table 4-4 所示。從分析數據發現，比表面積大小依序為： $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ga}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2$ 。由各種文獻中得知， Al_2O_3 被廣泛應用於熱觸媒中就是其優秀之物理特性，包含高比表面積、高熱穩定性等，因此其具有最高之比表面積表現再次驗證此性質， Ga_2O_3 及 ZrO_2 兩者所得到之熱觸媒比表面積也略低於使用 Al_2O_3 ，在許多研究中常常以此兩種促進劑應用於熱觸媒領域，特別是在與 CuO 之協同效應上，因此兩者不僅能與 CuO 產生協同效應，同時能維持一定之高比表面積，相對來說是非常好之促進劑選擇⁵²。 CeO_2 及 La_2O_3 則使整體熱觸媒比表面積大於下降，雖然仍有許多研究以 CeO_2 作為熱觸媒載體， La_2O_3 則被用來提升觸媒表面之鹼性位點，但此兩者之低比表面積會大幅降低觸媒與反應氣體之接觸面積，對於催化反應是相對不利的，因此較不適合用於本研究之熱觸媒促進劑。

Table 4-4. BET surface area of CZ-based catalysts with different promoters

Catalyst	BET surface area (m^2/g)
$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	74.18
$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{CeO}_2$	18.53
$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{La}_2\text{O}_3$	27.06
$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$	68.27
$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$	57.96

以取代 Cu/ZnO/Al₂O₃ 一半之 Al₂O₃ 為其他促進劑系列之觸媒，其比表面積之數據如 Table 4-5 所示，比表面積大小依序為：Al₂O₃ > Ga₂O₃ > ZrO₂ > La₂O₃ > CeO₂。此系列之結果與前一個系列取代全部 Al₂O₃ 之結果相符，此外比較 Table 4-4 與 Table 4-5 可以發現，在保留一半之 Al₂O₃ 能有效維持一定程度之比表面積，對於自身低比表面積之 CeO₂ 及 La₂O₃ 而言是有顯著提升，但對於本身就具備高比表面積之 Ga₂O₃ 及 ZrO₂ 便沒有顯著的提升。

Table 4-5. BET surface area of Cu/ZnO/Al₂O₃ with different promoters

Catalyst	BET surface area (m ² /g)
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	74.18
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /CeO ₂	33.13
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /La ₂ O ₃	52.45
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /Ga ₂ O ₃	68.06
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /ZrO ₂	50.07

Table 4-6 比較兩種不同活性位點之觸媒 Cu/ZnO/Al₂O₃ 與 Pd/ZnO，可以發現 Cu/ZnO/Al₂O₃ 擁有相對高之比表面積，Pd/ZnO 之比表面積則是僅僅為 6 m²/g，這原因來自於兩種觸媒屬於不同系統之熱觸媒，Cu/ZnO/Al₂O₃ 為金屬氧化物觸媒，其合成以共沈澱為主，正常來說會產生較佳之比表面積之觸媒。而 Pd/ZnO 為活性金屬及載體系統之觸媒，其合成以含浸法為主，比表面積正常只能取決於載體本身之物理特性，而 ZnO 本就是低比表面積之化合物，因而造就了兩者差異非常大之比表面積數據。

Table 4-6. BET surface area of Cu/ZnO/Al₂O₃ and Pd/ZnO

Catalyst	BET surface area (m ² /g)
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	74.18
Pd/ZnO	5.97

本研究所設計之疏水性觸媒，其比表面積如 Table 4-7 所示，兩觸媒之比表面積相對 Cu/ZnO/Al₂O₃ 觸媒非常低，這是因為此疏水性觸媒仍以含浸法合成，且本身觸媒載體 h-BN 其比表面積低，雖然含浸金屬氧化物能提升一定之比表面積，但整體來說仍是低比表面積之觸媒。而比較使用 Al₂O₃ 及 La₂O₃ 作為促進劑同樣得到 Al₂O₃ > La₂O₃ 之結果，與上述所提之數據相符。

Table 4-7. BET surface area of hydrophobic catalysts

Catalyst	BET surface area (m ² /g)
20wt%-CZA/h-BN	16.49
20wt%-CZALa/h-BN	14.28

4.5. H₂ – TPR & CO₂ – TPD 分析

化學吸附能了解觸媒表面對於不同氣體的吸附、脫附力，本研究以 H₂-Temperature programmed reduction(H₂-TPR)研究觸媒之還原性，並最佳化觸媒之還原活化溫度。以 CO₂-Temperature programmed desorption(CO₂-TPD)研究觸媒對於二氧化碳之吸附能力及對應之脫附溫度，對於二氧化碳氫化反應上是非常重要之鑑定方法。

逆水合氣觸媒

首先對於逆水合氣觸媒而言，對於二氧化碳之吸附力需對應到適當之反應溫度，因為本實驗以 350–500 °C 作為反應溫度區間，若觸媒在此溫度區間有較強之二氧化碳脫附力，代表其更有可能反應生成產物，對於二氧化碳轉化率也相對較高。

Figure 4-24 中顯示不同逆水合氣觸媒之 H₂-TPR 分析結果，Commercial

Cu/ZnO/Al₂O₃ 有一主要還原峰位於 150–250 °C，根據文獻記載，此還原峰為觸媒中之 CuO 被氫氣還原為 Cu 或是 Cu₂O。NiCu/Al₂O₃ 有兩個主要之還原峰，位於 150–200 °C 之還原峰同樣為觸媒中 CuO 被氫氣還原為 Cu 或是 Cu₂O，而位於 400–500 °C 之還原峰為 bulk NiO 被還原為 Ni。2 % Co/CeO₂ 呈現一個主要還原峰位於 350–400 °C，代表觸媒中之 Co₃O₄ 被氫氣還原為 Co 金屬。FeCuCs/Al₂O₃ 呈現三個不同之還原峰，其中位於 200 °C 之還原峰為 CuO 被氫氣還原為 Cu 或是 Cu₂O，位於 300–400 °C 之還原峰為 Fe₂O₃ 還原為 Fe₃O₄，位於 600 °C 之還原峰為 Fe₃O₄ 被進一步還原為 Fe 金屬態。由 H₂-TPR 結果可發現，所有逆水合氣觸媒之活性金屬皆能在 500 °C 以下之溫度還原為活化金屬，並且觸媒載體如 Al₂O₃、CeO₂ 皆以穩定之狀態存在於氫氣環境中，而金屬還原性由低至高為 Cu > Co > Ni > Fe。

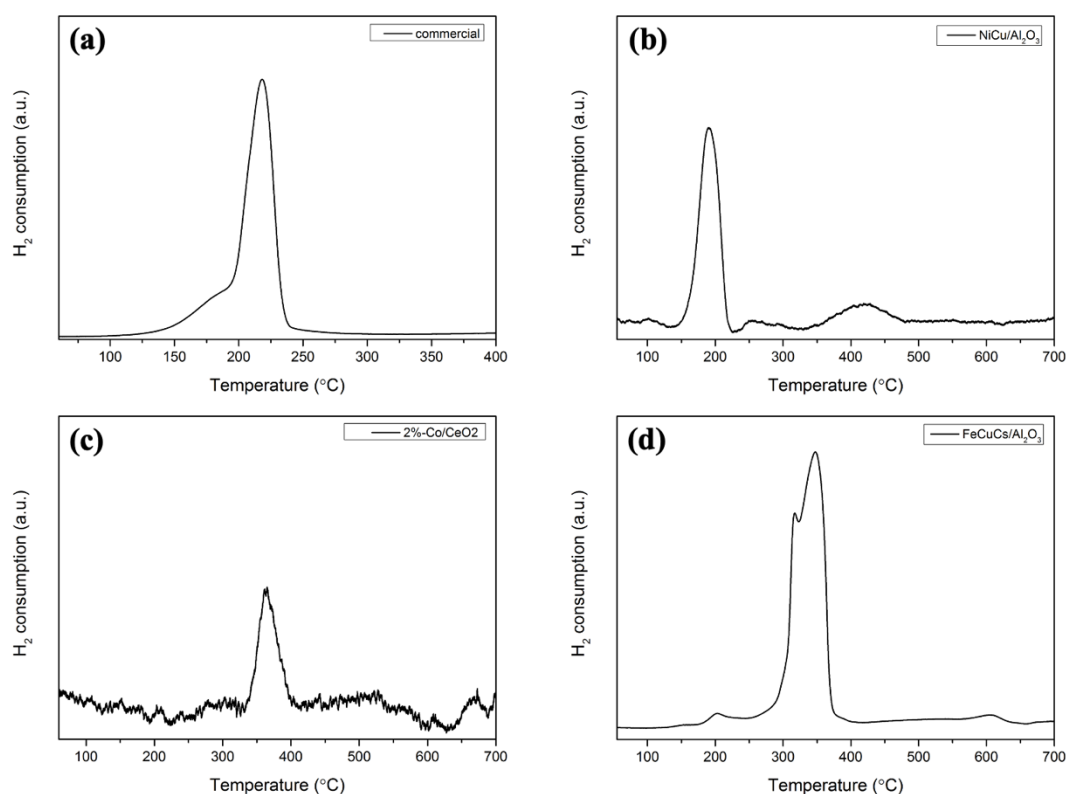


Figure 4-24. H₂-TPR of (a) commercial Cu/ZnO/Al₂O₃; (b) NiCu/Al₂O₃; (c) 2 % Co/CeO₂; (d) FeCuCs/Al₂O₃. (Condition: 5 °C/min up to 700 °C.)

由 Figure 4-25 之 CO_2 -TPD 圖譜可分析各個觸媒對於二氧化碳之脫附峰溫度。由圖譜可觀察出四種觸媒主要二氧化碳脫附峰溫度都介於低溫環境中 (300°C 以下)，但由於在本研究中之逆水合氣反應溫度區間位於 $350 - 500^\circ\text{C}$ ，而因為絕大部分之二氧化碳皆於 300°C 以下脫附，因此使得整體觸媒表面上吸附之二氧化碳濃度降低，進而失去進行表面化學反應之機會，對應到四種觸媒都呈現較低之二氧化碳轉化率。但若比較四種觸媒，可發現 $\text{FeCuCs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒在位於 $350 - 500^\circ\text{C}$ 有一二氧化碳脫附子峰，其代表在逆水合氣反應溫度區間下仍有一部分之二氧化碳能進行觸媒表面化學反應，並脫附於觸媒表面，對於二氧化碳氫化反應上是一大利多，因此在 CO_2 -TPD 分析中可得出， $\text{FeCuCs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒擁有適當之二氧化碳脫附峰溫度區間，較能匹配逆水合氣之反應溫度，對於逆水合氣整體反應有較佳之幫助。

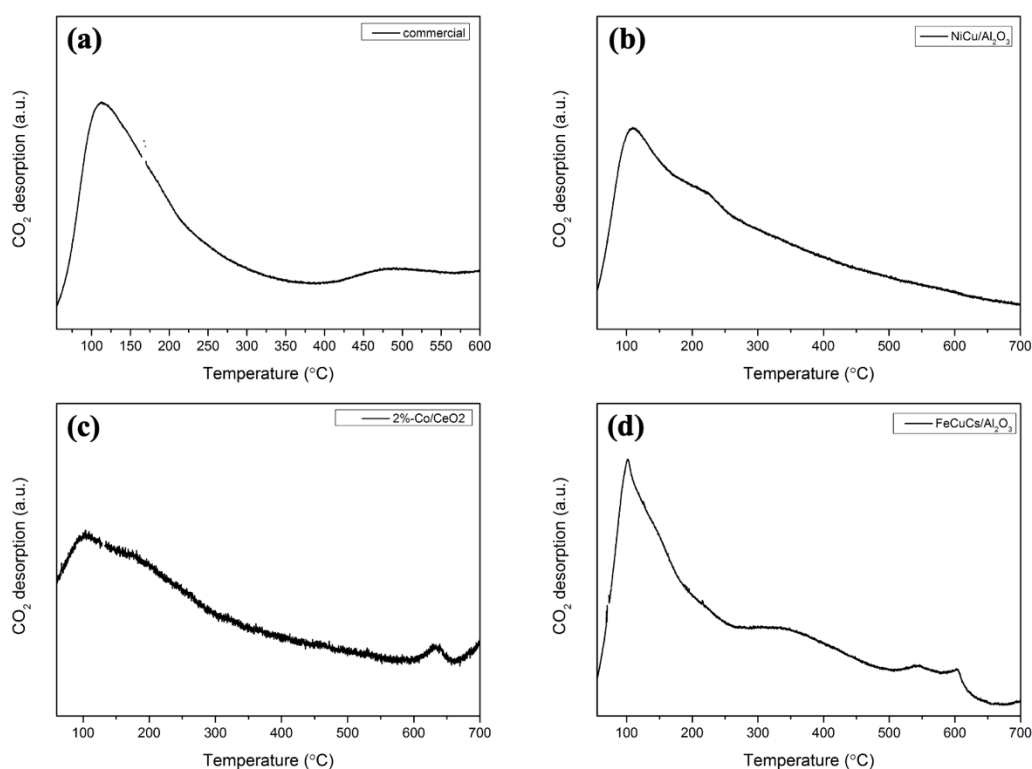


Figure 4-25. CO_2 -TPD of (a) commercial $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (b) $\text{NiCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (c) 2 % Co/CeO_2 ; (d) $\text{FeCuCs}/\text{Al}_2\text{O}_3$. (Condition: $10^\circ\text{C}/\text{min}$ up to 700°C .)

二氧化碳氫化產甲醇觸媒



對於不同促進劑合成銅鋅觸媒，本研究同樣以化學吸附進行觸媒之還原性及二氧化碳脫附峰分析。Figure 4-26 以 H_2 -TPR 中可以觀察出使用不同促進劑對於銅鋅觸媒會有還原性上之改變，而所有觸媒皆呈現一個主要還原峰，而主要還原峰又可以運用 Origin 軟體中之 Gaussian distribution 分峰成三個子峰 α 、 β 、 γ 。 α 代表在觸媒表面上高度分散之 CuO 被氫氣還原之峰。 β 代表在觸媒表面上與其他載體有著相互作用力之 CuO 被氫氣還原之峰。 γ 代表觸媒中 bulk CuO 被氫氣還原之峰⁵³。而 Table 4-8 整理出不同觸媒在 H_2 -TPR 中之還原峰分峰後之結果，表格中列出了不同子峰對應到之還原溫度及還原峰所佔之面積比例。首先以整體還原峰對應之溫度上可發現，還原峰溫度由小到大為 $CZA = CZGa = CZZr < CZLa < CZCe$ ，代表使用 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZrO_2 三種促進劑有著相似之還原性，且其在本研究之還原溫度 $350^\circ C$ 下皆能完全還原觸媒表面之 CuO，使觸媒具備足夠之活性位點進行反應。而使用 La_2O_3 與 CeO_2 則使得整體還原峰趨向高溫， CeO_2 還原峰最高溫超過了 $350^\circ C$ ，表示這兩種促進劑會大幅降低觸媒之還原性，導致觸媒更難以在二氧化碳氫化反應中維持其銅金屬之還原態活性，對於觸媒表現上是不利的。此外透過分峰後之結果可辨別出不同狀態之 CuO 在觸媒表面上之比例。由於 γ 代表觸媒中 bulk CuO 被氫氣還原之峰，通常較不具有二氧化碳氫化之活性，而主要活性位點為高度分散在觸媒表面上並與載體有相互作用力之 CuO (α 、 β)。由表中可知，CZGa 觸媒有著高達 81.2 %之 α 、 β 子峰，遠高於 CZA、CZLa、CZZr 觸媒，而 CZCe 觸媒雖然也有著高達 90.2 %之 α 、 β 子峰，但由於其還原性非常差，使得觸媒在還原條件上較為嚴苛，因此不適合運用在二氧化碳氫化產甲醇之反應中，因此透過 H_2 -TPR 檢測可得知，CZGa 觸媒有著較佳之還原性，同時能提供觸媒表面更為分散之 CuO，提升反應與活性位點接觸之時間，對二氧化碳氫化反應有大大之益處。而 3 mol % Mg-CZGa 觸媒與 CZGa 相比，在觸媒還原性上並沒有差異，但在三個子峰的分佈上，明顯提升在較高溫之 γ 子峰

上，表示混摻 Mg 後會降低觸媒表面高度分散之 CuO，而形成較多 bulk CuO，對於觸媒表面之銅分散程度降低。

由 Figure 4-27 之 CO₂-TPD 圖可比較不同促進劑之銅鋅觸媒之二氧化碳脫附峰對應之溫度。由比較可發現四種觸媒 CZCe、CZGa、CZLa、CZZr 主要二氧化碳脫附峰皆位於較低溫之位置，且四種觸媒所得出之脫附峰皆相似，由此可知四種促進劑並沒有影響二氧化碳之吸附峰位移，其中 CZGa、CZZr 相較於 CZLa、CZCe 有較高之脫附峰面積，表示其二氧化碳吸附能力更加優秀，而透過脫附峰面積可藉由檢量線換算二氧化碳脫附莫耳數，總脫附二氧化碳脫附莫耳數除以觸媒重量就可以計算觸媒表面之鹼性力。由 Table 4-9 可得知各觸媒之鹼性力比較，其鹼性力大小為 CZA > CZZr = CZGa > CZCe = CZLa，由此可知 Al₂O₃ 仍能提供良好之觸媒鹼性力，以提升二氧化碳吸附力，而 Ga₂O₃、ZrO₂ 兩者提供相似之鹼性力，雖然與 Al₂O₃ 相比鹼性力降低了一半，但仍具有一定程度之二氧化碳吸附能力，最後 CeO₂、La₂O₃ 則顯示了較差之鹼性力，僅僅為 Al₂O₃ 鹼性力之 30%，顯示此兩種促進劑無法提供二氧化碳足夠之吸附力，則導致觸媒表面化學反應無法發生，使得整體觸媒表現上是不利的。而 3 mol%Mg-CZGa 與 CZGa 相比提升了約 40 %之鹼基，可得知混摻 Mg 於觸媒中可有效提升觸媒之二氧化碳吸附能力，僅混摻少量之 Mg 便可以大幅提升觸媒表面之總鹼基數，並且本研究混摻 Mg 金屬之目的本就是為了提升觸媒的二氧化碳吸附量，由 CO₂-TPD 分析可加以佐證此合成方法之正確性。而與 Commercial CZA 比較可發現，商用觸媒展現出最好之鹼性力，由於商用觸媒中含有約 2.5 wt%-MgO 於觸媒當中，因此同樣展現出了較佳之鹼性力，可知 MgO 對於提升二氧化碳吸附力是非常顯著的，在 CZA 觸媒及 CZMg 觸媒中皆顯示了相同之效果。

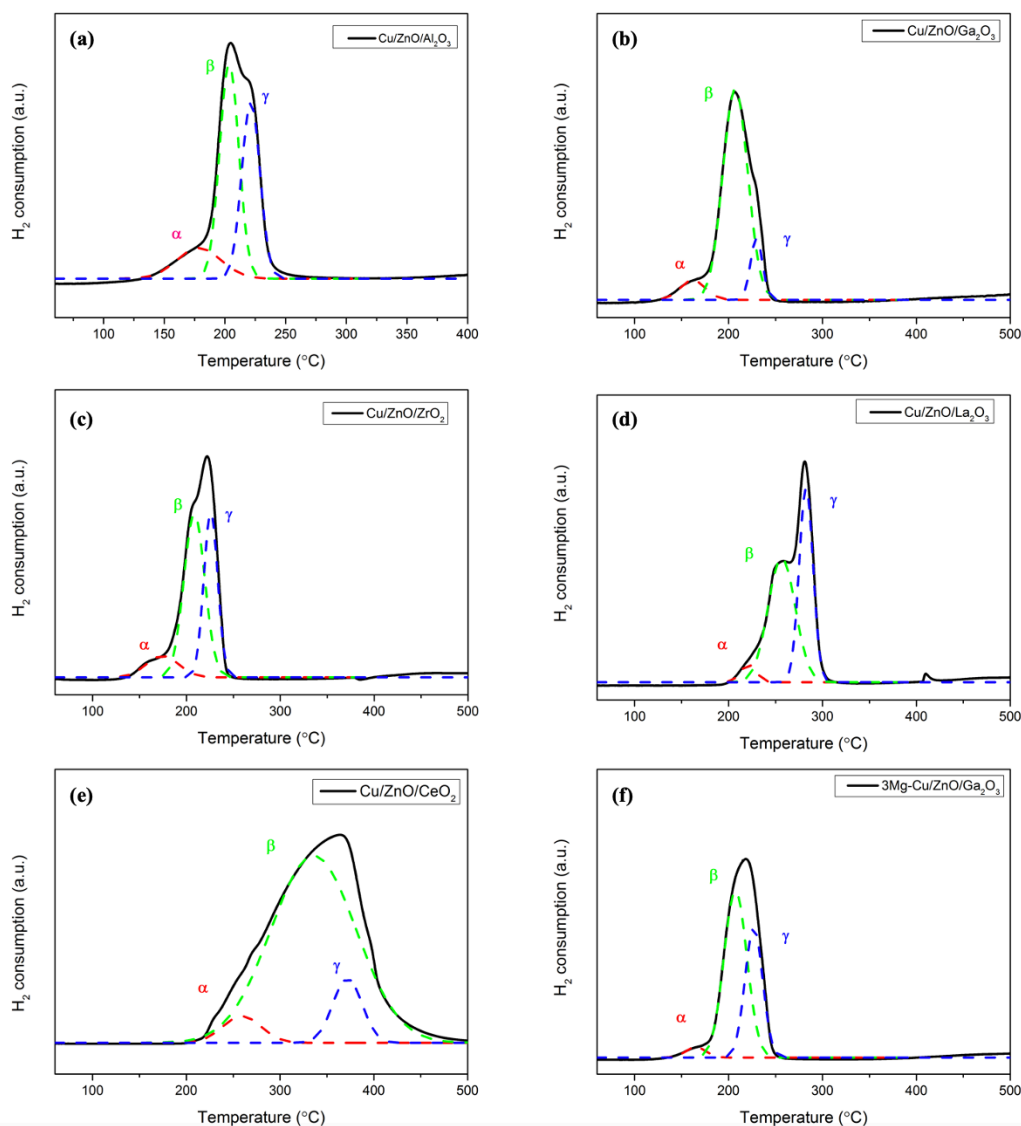


Figure 4-26. H₂-TPR of (a) CZA; (b) CZGa; (c) CZZr; (d) CZLa; (e) CZCe; (f) 3Mg-CZGa

Table 4-8. Center of reduction peaks and their contributions to the TPR pattern over Cu/ZnO based catalysts

Sample	TPR peak position [temperature (°C)] and concentration (%)		
	Peak α	Peak β	Peak γ
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (CZA)	175 (22.3)	200 (41.9)	225 (35.7)
Cu/ZnO/CeO ₂ (CZCe)	255 (6.5)	330 (82.7)	370 (10.8)
Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃ (CZGa)	160 (16.5)	200 (64.7)	230 (18.8)
Cu/ZnO/La ₂ O ₃ (CZLa)	225 (14.2)	250 (46.3)	275 (39.4)
Cu/ZnO/ZrO ₂ (CZZr)	175 (18.0)	200 (47.0)	225 (35.1)
3 mol% Mg-Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃ (3MgCZGa)	160 (10.6)	200 (53.9)	220 (35.5)
Commercial CZA	190 (34.4)	200 (34.2)	220 (31.4)

Values in parentheses are the contribution (%) of each species.

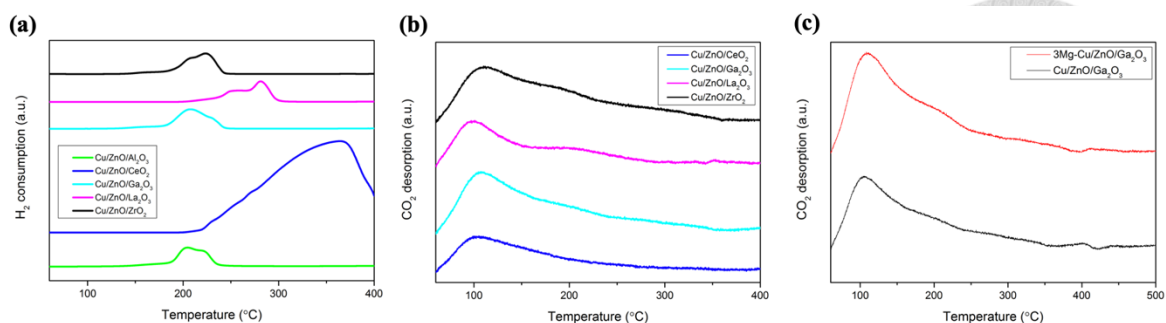


Figure 4-27. Summary of chemisorption results for CZM catalysts (a) H₂-TPR; (b) CO₂-TPD; (c) CO₂-TPD of CZGa and 3Mg-CZGa

Table 4-9. Total number of basic sites on CZM catalysts

Catalyst	Total no. of basic sites (mmol/g)
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (CZA)	2.00
Cu/ZnO/CeO ₂ (CZCe)	0.65
Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃ (CZGa)	1.00
Cu/ZnO/La ₂ O ₃ (CZLa)	0.64
Cu/ZnO/ZrO ₂ (CZZr)	1.04
3 mol% Mg-Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃ (3MgCZGa)	1.38
Commercial CZA	2.45

由 Figure 4-28 之化學吸附來比較 20 wt%CZA/h-BN、20 wt%CZALa/h-BN 之間還原性與鹼性力之差異，由 H₂-TPR 之結果可分析出在加入少量之 La₂O₃ 取代 Al₂O₃ 後，使得整體觸媒之還原性減弱，還原峰趨向高溫平移，而整體峰型也略有改變，可知其三個子峰的比率也有些許改變，但大致上不明顯。而從 CO₂-TPD 之比較可看出兩者二氧化碳脫附峰仍沒有太多位置上之改變，而利用計算公式加以量化觸媒表面之鹼性基之數量，可發現 20 wt%CZALa/h-BN (0.7 mmol/g) > 20 wt%CZA/hBN (0.6 mmol/g)，可知以少量之 La₂O₃ 含浸於觸媒表面上仍可以有效提升觸媒之整體鹼基數量，而由前一系列中 CZLa 觸媒中顯示了較差之鹼性力之結果差異，本研究推測有兩種原因，其一是兩系列觸媒以不同合成方法合成觸媒，CZLa 觸媒為共沈澱法，20 wt%CZALa/h-BN 為含浸法，而含浸法相較於共沈澱法更能確保 La₂O₃ 位於觸媒表面上，使其與二氧化碳吸附機會增加，以提升鹼性力。其二為兩觸媒合成之比例不同，由於加入鹼性促進劑有一個理想值，極有可

能 La_2O_3 需以少量的比率存在於觸媒表面中，若比例太高會屏蔽其他吸附位點，因此產生了負面之效果。整體來說，20 wt% CZALa/h-BN 能有效提升二氧化碳吸附能力，並且維持一定程度之還原力，使觸媒活化容易，對於二氧化碳氫化反應是有利的。

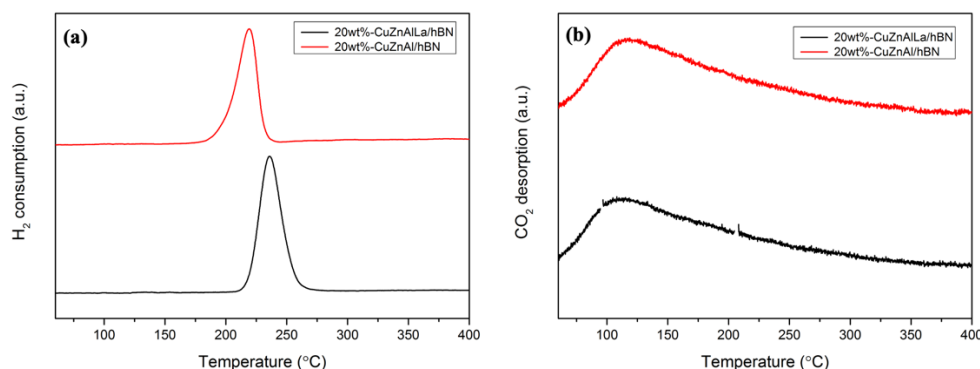


Figure 4-28. Chemisorption between 20 wt% CZA/h-BN and 20 wt% CZALa/h-BN.
(a) H_2 -TPR; (b) CO_2 -TPD

Figure 4-29 顯示 Pd/ZnO 之 H_2 -TPR 圖譜可看出其並沒有明顯之還原峰，原因為此觸媒之活性金屬 PdO 之含量非常少，絕大部分為觸媒載體 ZnO，而使得 PdO 還原為 Pd 之還原峰並沒有非常明顯，但仍可以由圖譜中判斷觸媒中可還原之化合物皆於 500°C 以下還原完畢，因此本觸媒在 550°C 還原活化是可行的。而 CO_2 -TPD 圖則顯示了主要兩個二氧化碳脫附峰，第一個主要位於低溫環境中，而另一個脫附峰位於 400°C 左右，其中高溫之脫附峰對於二氧化碳氫化產甲醇是沒有幫助的，由於反應溫度介於 $230 - 260^\circ\text{C}$ ，因此在低溫之脫附峰才能使觸媒化學反應發生。

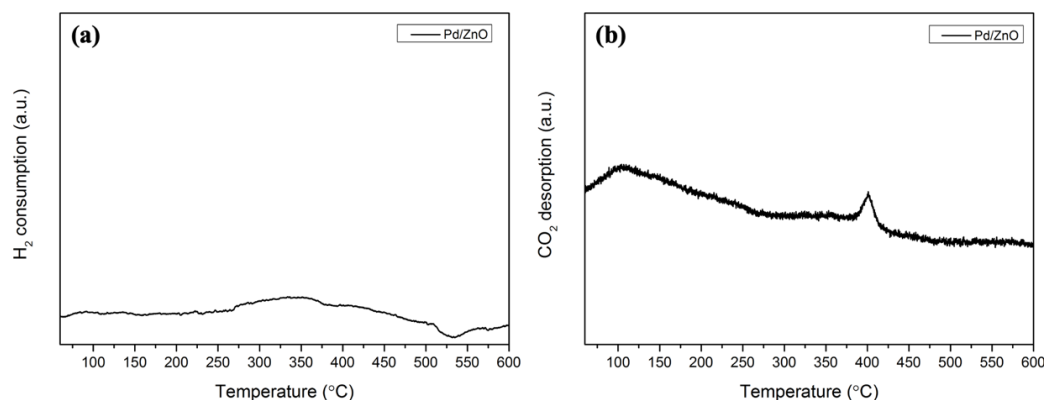


Figure 4-29. Chemisorption for Pd/ZnO. (a) H_2 -TPR; (b) CO_2 -TPD



4.6. X 光光電子能譜分析

XPS 可分析觸媒表面元素之狀態，包含化學價態、元素種類，並以此分析在觸媒個元素間之電子交互關係，有助於了解觸媒各個成份之交互關係。本研究以 XPS 分析 CZA、CZGa、CZZr 三種二氧化碳氫化產甲醇較為優秀之觸媒，並分析比較三者不同促進劑對於 CuO、ZnO 之影響。由全段掃描圖譜可分析在觸媒表面上所有元素之訊號，能達到辨識觸媒表面之元素分佈功能，在 XPS 分析中容易有電子聚集而使 Binding energy 容易產生位移之現象，為了校正不同樣品之檢測結果，經常使用 C 1s 做為校正標的，以此避免因電子聚集造成之位移誤差，由 Figure 4-30 校正後之結果可看出，CZA、CZGa、CZZr 皆出現 Cu 2p、Zn 2p、O 1s 之訊號，顯示在觸媒表面上大量存在 CuO、ZnO 之化合物，符合銅鋅觸媒之組成，而三種不同之促進劑 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZrO_2 也以個別之電子軌域 Al 2p、Ga 3d、Zr 3d 顯示在全段掃描圖譜中，顯示三種觸媒皆以正確之元素分佈於 XPS 全段掃描圖譜，並與 EDS 之結果相互應證。

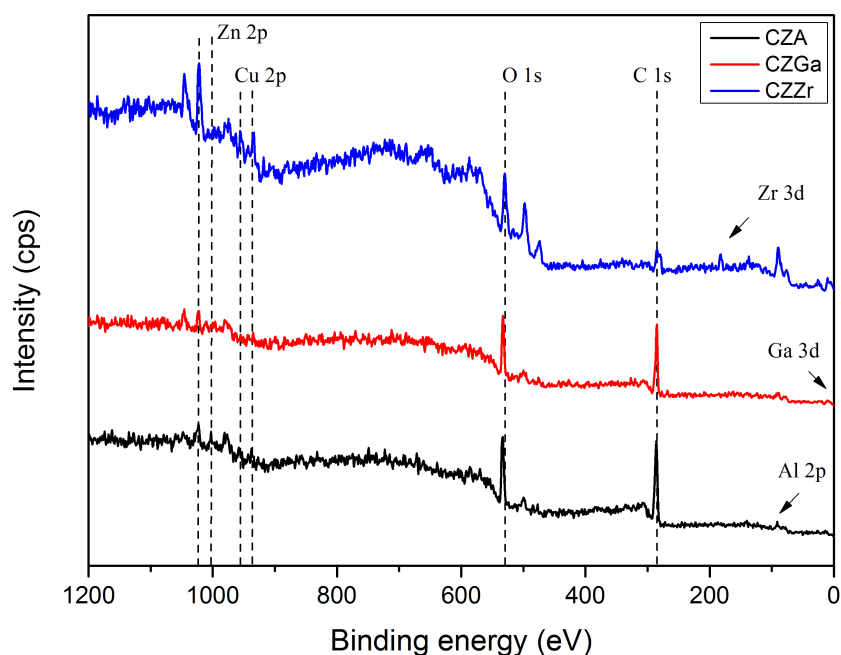


Figure 4-30. Survey scan of XPS pattern for CZA, CZGa, CZZr

而為了加以分析不同元素個別之化學價態，本研究分別以 Cu、Zn、O、Al、Ga、Zr 元素圖譜掃描分析。首先以 Cu 元素圖譜而言，參考標準圖譜，Figure 4-31 中 Cu 元素以 CuO 形式存在時 Cu 2p_{1/2} 及 Cu 2p_{3/2} 分別位於 953.7 eV 與 933.0 eV，而 CZA、CZGa、CZZr 三者之 Cu 元素皆有發生 Binding Energy 位移至高束縛能之現象，表示對於三者觸媒中之 CuO 與其他元素有發現電子之交互作用，使束縛能有發生變化。CZA 之 Cu 2p_{3/2} 位移可歸因於 CuO 與 Al₂O₃ 有相互之電子協同效應，使其產生 CuAlO₄ 之化合物，根據標準圖譜，CuAlO₄ 之 Cu 2p_{3/2} 位於 935 eV⁵⁴，與本研究之數據相符。此外，根據文獻記載，CuO 與 ZnO 存在著強大之金屬與載體之交互作用力⁵⁵，使得 Cu 2p_{1/2} 及 Cu 2p_{3/2} 會發生束縛能位移至高束縛能，同樣符合本研究之結果。而三種觸媒在 940 eV 至 945 eV 皆存在 Cu 2p_{3/2} 之伴峰，此伴峰根據標準圖譜記載，通常為 CuO 與 ZnO 存在強大之金屬與載體之交互作用力時伴隨而出現之伴峰，同時也佐證三者觸媒皆存在著提升 CuO 與 ZnO 交互作用力之促進劑作用。而根據標準圖譜，Zn 元素以 ZnO 形式存在時 Zn 2p_{1/2} 及 Zn 2p_{3/2} 分別位於 1044.7 eV 及 1021.9 eV，與三者對比同樣發現有發生束縛能位移至高束縛能之現象，可知三者觸媒中之 ZnO 仍有發生電子之交互作用，而三者位移之現象並沒有太大差異，可推測三種不同促進劑對於 ZnO 之影響差異不大，但此 Zn 圖譜仍能證明 CuO 與 ZnO 存在相互之作用力。由 Figure 4-32(a), (c), (e) 中，根據標準圖譜，O 1s 位於 532 eV，而由於 O 1s 之束縛能常常會受到不同金屬氧化物之化學型態而發生位移之現象，因此較難以去透過分峰去了解不同金屬氧化物之型態，但由 O 1s 之圖譜分析可得知，在鍛燒過後之 CZA、CZGa、CZZr 觸媒皆大量存在金屬氧化物之型態於觸媒表面上。

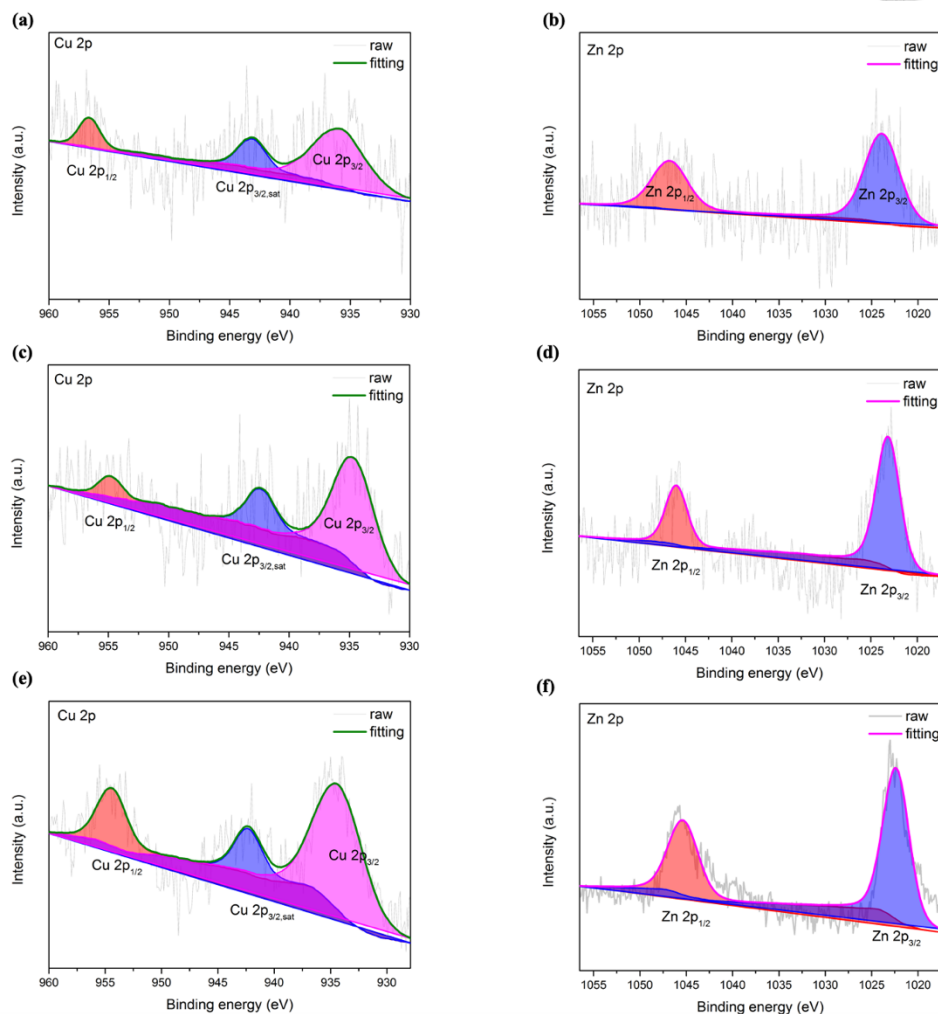


Figure 4-31. XPS analysis. (a) Cu 2p, (b) Zn 2p for CZA; (c) Cu 2p, (d) Zn 2p for CZGa; (e) Cu 2p, (f) Zn 2p for CZZr

Figure 4-32 之 b 圖中，CZA 之 Al 元素圖譜可得知 Al $2p_{3/2}$ 位於 74 - 75 eV 之間，符合標準圖譜中之 Al_2O_3 狀態下之束縛能位置，同時 $CuAlO_4$ 之 Al $2p_{3/2}$ 位於 74.8 eV，但由於在此觸媒中之 Al 訊號微弱，較難以分峰分析此兩種狀態之 Al。Figure 4-32 之 d 圖中，CZGa 之 Ga 元素圖譜透過分峰可成兩種位於不同束縛能之 Ga $2p_{3/2}$ 之子峰，分別位於 1118 eV 與 1120 eV，根據標準圖譜其分別代表 Ga 元素狀態及 Ga_2O_3 之型態，可得知 Ga_2O_3 在銅鋅觸媒中會被部分還原成金屬態之狀態，也證明此促進劑會與 CuO、ZnO 產生特別之電子交互作用，強大之協同效應導致表面化學價態之改變。Figure 4-32 之 f 圖中，CZZr 之 Zr 元素圖譜則顯示 Zr $3d_{5/2}$ 、Zr $3d_{3/2}$ 分別位於 182.3 eV、184.5 eV，表示 Zr 以 ZrO_2 之形式存在於觸

媒表面中。

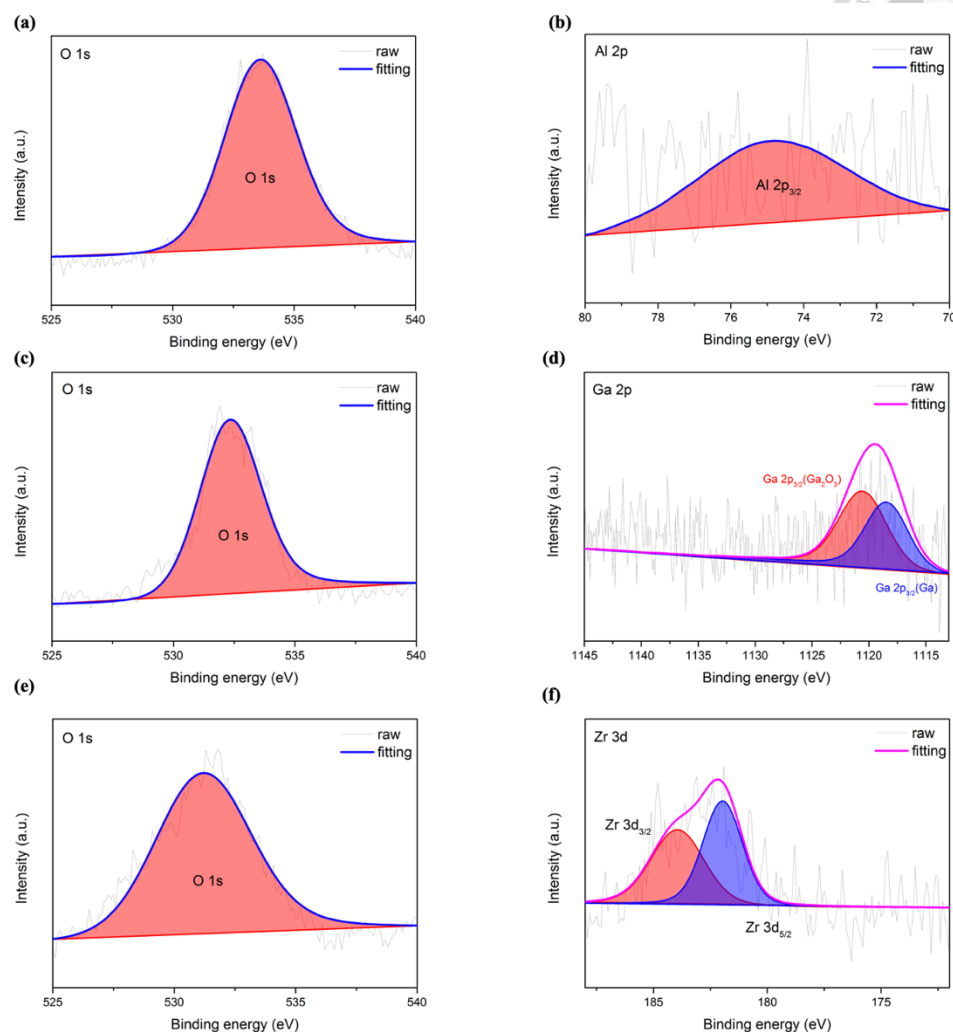


Figure 4-32. XPS analysis. (a) O 1s, (b) Al 2p for CZA; (c) O 1s, (d) Ga 2p for CZGa; (e) O 1s, (f) Zr 3d for CZZr

本研究以 XPS 分析 20CZA/hBN 與 20CZALa/hBN 之元素狀態之差異，並以此探討以 Cu、Zn、Al 含浸於 h-BN 中對於 h-BN 載體之影響，及分析 La 對於此觸媒中扮演之角色。Figure 4-33 之 a 圖在全段掃描圖譜中，可得知兩者觸媒皆顯示 B 1s, N 1s, O 1s, Cu 2p, Zn 2p 之訊號，可提供證據證明觸媒表面存在 CuO、ZnO、h-BN 於觸媒表面上，而 Al 及 La 因為訊號較弱，須以元素圖譜掃描來細部觀測。Figure 4-33 之 b 圖，雖然 XPS 圖譜中之雜訊比過高，但在 EDS 之 Figure 4-23 中已證實了觸媒表面的確存在 La 元素，而在 20CZALa/hBN 之 La 元素圖譜中，可觀測出四種不同之 La 元素峰，由於 La 3d 本身具有相當良好之自旋軌域分量，

因此同一個自旋軌域經常會加以分裂成兩種子峰，但其仍為同一種化合物狀態，因此圖譜中之 $\text{La } 3d_{5/2}$ 、 $\text{La } 3d_{3/2}$ 根據標準圖譜為 LaCuO_x 之形態⁵⁶，La 容易與 CuO 發生相互協同效應因而產生束縛能之位移現象，顯示以含浸法合成觸媒仍能達到元素間之交互作用力，並佐證了 La 對於銅鋅觸媒具有促進劑之電子交互作用力。

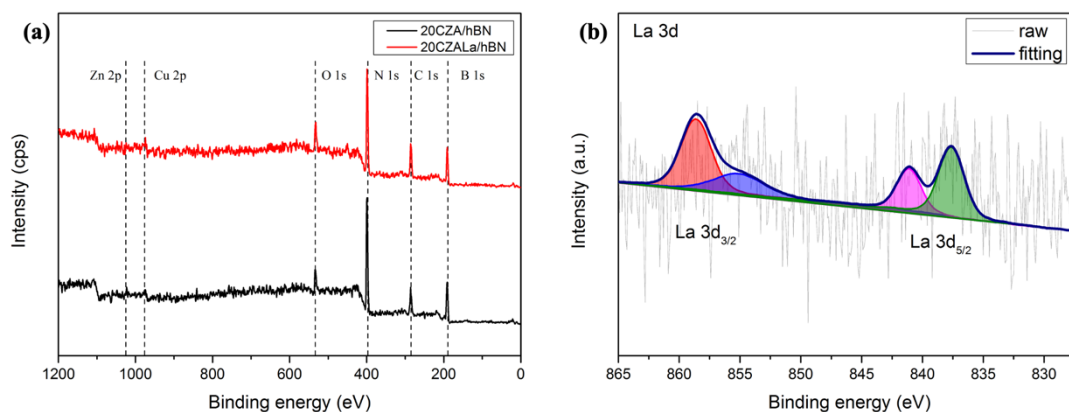


Figure 4-33. XPS analysis. (a) Survey scan for 20CZA/hBN and 20CZALa/hBN; (b) La 3d for 20CZALa/hBN

由 B 1s, N 1s, O 1s 之元素圖譜可觀察出觸媒載體 h-BN 在含浸法及鍛燒後化學性質發生之改變，並可加以確認含浸之金屬是否以氧化物形式存在於觸媒表面上，由 Figure 4-34 之 a-d 圖譜中可發現對於 20CZA/hBN 與 20CZALa/hBN 之 B 1s、N 1s 之束縛能皆沒有明顯之束縛能位移或子峰形成，兩者都是 B 1s 之 191.6 eV 與 N 1s 之 399.0 eV 表示其存在於 h-BN 之化合物型態存在於觸媒表面中，可判斷經過含浸法及鍛燒後 h-BN 並沒有發現結構上之改變，其能以穩定之化學性質提供優秀之觸媒載體功用，同時沒有化學價態之改變也表示 h-BN 並不會與其餘金屬氧化物有交互之電子作用力，對於活性位點並沒有協同效應。而 Figure 4-34 之 e-f 圖譜 O 1s 之束縛能也與金屬氧化物之標準圖譜 532 eV 一致，表示觸媒表面上含浸之金屬經過鍛燒後皆形成金屬氧化物，因此對於觸媒之系統上雖然此兩種觸媒是以含浸之方式合成，但 CuO、ZnO 仍然是以金屬氧化物之型態存在於觸媒載體 h-BN 上，因此本研究認為此新型疏水性 h-BN 觸媒仍以銅鋅觸媒原始

之金屬氧化物系統進行觸媒催化反應，而觸媒載體 h-BN 僅僅為一提供強力疏水性功能之載體，對於二氧化碳氫化反應抑或是吸附氣體並沒有幫助。

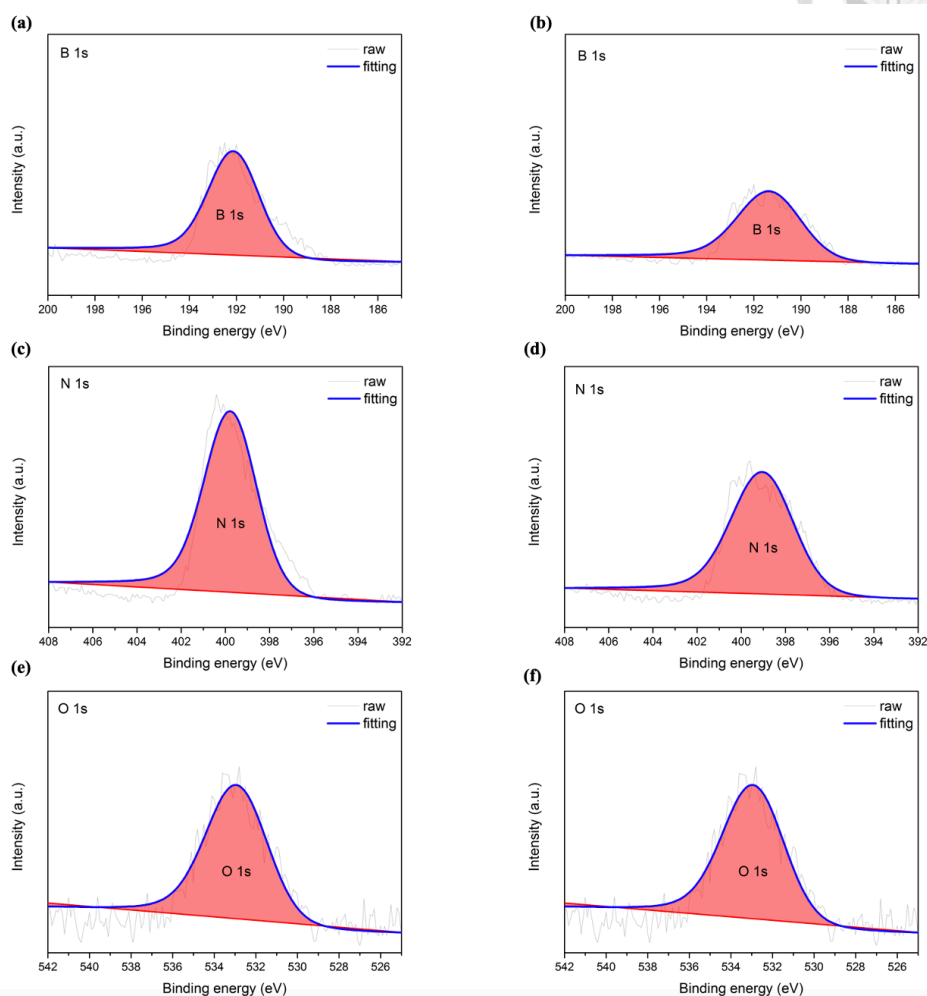


Figure 4-34. XPS analysis for 20CZA/hBN of (a) B 1s, (c) N 1s, (e) O 1s; 20CZALa/hBN of (b) B 1s, (d) N 1s, (f) O 1s

由 Cu 2p, Zn 2p, Al 2p 之元素圖譜可了解觸媒活性金屬在 h-BN 表面上之狀態，經由 20CZA/hBN 與 20CZALa/hBN 相互之比較可發現，Figure 4-35 之 a、c 圖，20CZALa/hBN 之 Cu 2p 之束縛能有偏移至高能之現象，同時 Zn 2p 也有微小偏移至低能量之現象，此代表 CuO 與 ZnO 在表面上有發生協同效應，彼此交互之作用力相互影響而導致束縛能之位移，同時根據 Figure 4-33 之 b 圖中 La 3d 之元素圖譜，在觸媒表面上形成 LaCuO_x 之化合物，因此本研究推斷 20CZALa/hBN 觸媒在表面上 CuO、ZnO、LaO 交互之作用力，產生了協同效應，因此使表面上

形成特殊之電子形式。而比較 Al 2p 之束縛能兩者觸媒並沒有發生改變，因此判定 Al_2O_3 與 LaO 並沒有相互電子之作用力，而 20CZA/hBN 與 20CZALa/hBN 相比下因為 La 之存在於觸媒表面上，使其促進 CuO 及 ZnO 之協同效應，在觸媒表面上形成特殊之化合物狀態。

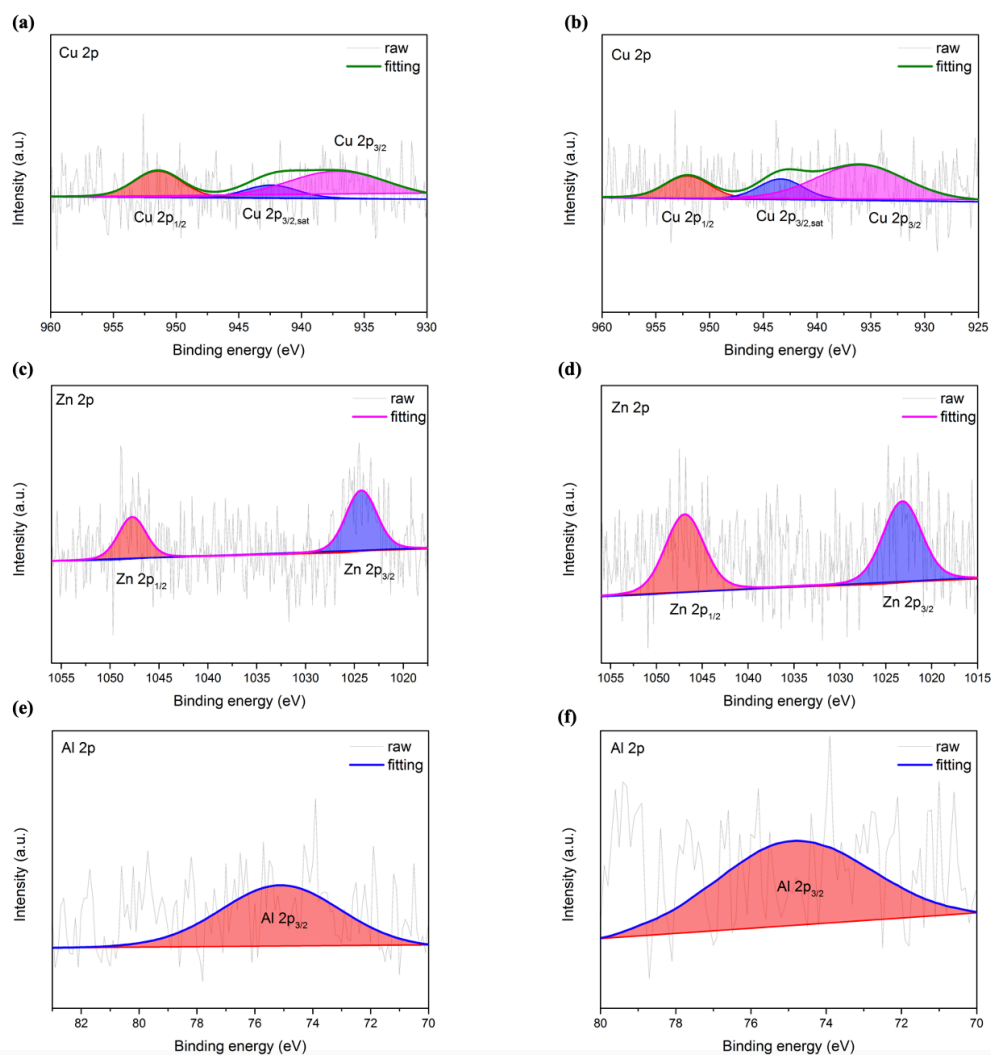


Figure 4-35. XPS analysis for 20CZA/hBN of (a) Cu 2p, (c) Zn 2p, (e) Al 2p; 20CZALa/hBN of (b) Cu 2p, (d) Zn 2p, (f) Al 2p

4.7. 接觸角分析

本研究以接觸角儀量化觸媒表面之疏水性質，以此來比較新型疏水性 h-BN 觸媒與傳統金屬氧化物觸媒之性質差異。由 Figure 4-36 比較可發現，本研究選擇以 Cu/ZnO/Al₂O₃、20CZALa/hBN、h-BN 三種觸媒作為比較，首先 Cu/ZnO/Al₂O₃ 其接觸角為 0 degree，表示當水滴滴入觸媒表面時便迅速被金屬氧化物給吸收，無法量測到水滴於觸媒表面，也代表此觸媒具有高度之親水性質。20CZALa/hBN 其接觸角為 13.17 degrees，在觸媒表面上仍有殘留之水滴於觸媒表面上，因此相較於 Cu/ZnO/Al₂O₃ 此觸媒之親水性質下降，疏水性質上升，由於 20CZALa/hBN 為以金屬氧化物含浸於 h-BN 之上，雖然 h-BN 擁有優秀之疏水性質，但金屬氧化物皆為極度親水之化合物，因此當金屬氧化物含浸於 h-BN 之上時，會使得整體觸媒之疏水性下降，但相較於傳統金屬氧化物觸媒，仍有效提升觸媒疏水性質。最後 h-BN 載體之接觸角為 64.65 degrees，其展現最佳之疏水性質。而比較三種不同之觸媒接觸角大小為 h-BN > 20CZALa/hBN > Cu/ZnO/Al₂O₃，可知新型疏水性觸媒雖然無法保有如 h-BN 極高之疏水性，但仍維持一定之疏水性質，相較於 Cu/ZnO/Al₂O₃ 有大幅度之改善疏水性。



Figure 4-36. Contact angles measurements of (a) Cu/ZnO/Al₂O₃; (b) 20CZALa/hBN; (c) h-BN

第5章 反應結果與討論



5.1. 逆水合氣反應

在逆水合氣反應中，本研究以一階段反應器進行觸媒之活性測試，主要以達到高一氧化碳產率及低副產物甲烷為目標，並以反應溫度攝氏 350 至 500 度進行反應之活性測試，分別對 2% Co/CeO₂、NiCu/Al₂O₃、FeCuCs/Al₂O₃、commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ 進行反應測試，並探討其逆水合反應活性之關係。

5.1.1. Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃

商用 Cu/ZnO/Al₂O₃ 被經常使用來進行二氧化碳氫化反應，其中逆水合氣反應便是常見的反應。本研究首先以商用 Cu/ZnO/Al₂O₃ 作為對照組之觸媒，觀察目前商業上使用之逆水合氣觸媒對於本研究反應條件下之產率，由 Table 5-1 所整理之不同溫度下觸媒的一氧化碳產率、甲烷選擇率、二氧化碳轉化率之平均值，可以發現商用 Cu/ZnO/Al₂O₃ 在攝氏 350 至 500 度的反應條件下，其一氧化碳產率約為 10 至 20 %，且對於副產物甲烷之選擇率大約為 1 至 3 %，對於本研究中的研究目標高一氧化碳產率且低甲烷之選擇率是相當符合，且觀察四種不同反應溫度下比較得知，商用 Cu/ZnO/Al₂O₃ 在攝氏 400 下反應能得到最佳的觸媒活性，其平均能達到 20 % 之一氧化碳產率、0.9 % 甲烷選擇率、20 % 二氧化碳轉化率，若以此商用觸媒結合 CAMERE process 會是相當理想的選擇。

然而若觀察不同反應溫度比較可得知，商用 Cu/ZnO/Al₂O₃ 在反應溫度高於攝氏 400 度後，其觸媒活性會隨反應溫度遞減，在反應溫度攝氏 500 下僅有 11 % 之一氧化碳率且二氧化碳轉化率也下降為 11 %，由 Figure 4-1 之反應後 XRD 圖可以發現，在反應溫度高於攝氏 400 度時，對於觸媒本身的活性位點 Cu 會難以

維持還原狀態，並在反應後之 XRD 觀測出強度微弱之 Cu 特徵峰，也相互驗證了金屬 Cu 對於 Cu/ZnO/Al₂O₃ 之觸媒活性扮演了舉足輕重之角色，當 Cu 無法穩定存在於觸媒中進行催化，會使得整體反應的產率下降，縮短觸媒之壽命，由此研究結果可得知，此商用 Cu/ZnO/Al₂O₃ 之最佳反應溫度為攝氏 400 度下進行逆水合氣反應，能在保持住金屬銅活性位點之穩定狀態下達到 20 % 之一氧化碳產率。

Table 5-1. Catalytic performances of commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ in average for RWGS. (Reaction condition: H₂: 40 mL/min, CO₂: 10 mL/min, atmospheric pressure)

Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	CO (%)		methane (%)		CO ₂ conversion (%)
	selectivity	yield	selectivity	yield	
350 °C	92.36	3.05	7.63	0.25	3.29
400 °C	99.08	20.47	0.92	0.19	20.67
450 °C	97.82	11.44	2.18	0.26	11.70
500 °C	96.95	10.94	3.05	0.34	11.29

5.1.2. NiCu/Al₂O₃

由 Ni、Cu 雙活性金屬所組成之逆水合氣觸媒，其觸媒活性如 Table 5-2 所示，由結果可知，此觸媒對於二氧化碳之轉化率能達到 30 % 左右，但對於甲烷的選擇率遠遠高於一氧化碳，因此使得整體一氧化碳之產率僅僅為 10 %，此結果如

同文獻中所提到，由於 Ni 對甲烷之選擇率非常高，且經常被使用來作為 Fischer-Tropsch Synthesis 之活性金屬⁵⁷，因此即使 Cu 對於一氧化碳就有極高之選擇率，卻仍然使得最終產物以甲烷為主，而非本研究所想要之一氧化碳。

Table 5-2. Catalytic performances of NiCu/Al₂O₃ in average for RWGS.

(Reaction condition: H₂: 40 mL/min, CO₂: 10 mL/min, atmospheric pressure)

NiCu/Al ₂ O ₃	CO (%)		methane (%)		CO ₂ conversion (%)
	selectivity	yield	selectivity	yield	
350 °C	45.57	3.36	54.43	4.05	7.44
400 °C	38.16	13.67	61.84	22.14	35.81
450 °C	50.93	11.44	49.07	11.03	22.48
500 °C	39.67	12.41	60.33	18.91	31.35

5.1.3. 2% Co/CeO₂

由 Co 單活性金屬所合成之觸媒，其觸媒活性如 Table 5-3 所示。由反應結果發現，二氧化碳轉化率隨著反應溫度而升高，最高可到達 66 %之二氧化碳轉化率，但由於 Co 金屬也是對於甲烷選擇率高之活性位點，因此隨著溫度上升之甲烷選擇率導致了整體一氧化碳產率低，在攝氏 450 度下雖然能達到與 Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ 相當之 20 %一氧化碳產率，但因為過多的副產物甲烷生成，會使得後續欲進行之一氧化碳氫化反應變得更難以進行，仍不是一個較佳的觸媒選擇。此外，若比較 NiCu/Al₂O₃ 與 2% Co/CeO₂ 可發現，NiCu/Al₂O₃ 之甲烷選擇率高於

2% Co/CeO₂，因此若以甲烷之合成上，Ni 比 Co 更具有優秀之活性。而以觸媒載體上來說，整體之二氧化碳轉化率也是 NiCu/Al₂O₃ 高於 2% Co/CeO₂，可判斷因為 Al₂O₃ 之高比表面積及優秀之熱穩定性，使得對於整體二氧化碳氫化反應的轉化率提高，是相當良好的觸媒載體。

Table 5-3. Catalytic performances of 2% Co/CeO₂ in average for RWGS.

(Reaction condition: H₂: 40 mL/min, CO₂: 10 mL/min, atmospheric pressure)

2%Co/CeO ₂	CO (%)		methane (%)		CO ₂ conversion (%)
	selectivity	yield	selectivity	yield	
350 °C	64.75	3.75	35.25	2.04	5.79
400 °C	80.03	11.63	19.97	2.91	14.55
450 °C	69.52	20.05	30.48	8.79	28.84
500 °C	14.59	16.24	85.41	56.40	66.04

5.1.4. FeCuCs/Al₂O₃

FeCuCs/Al₂O₃ 是以鐵、銅、鉍組成之三金屬系統之觸媒，其觸媒活性如 Table 5-4 所示。由反應結果可看出，此觸媒對於甲烷之選擇率非常之低，且由於甲烷生成之反應式為一放熱反應，因此隨著溫度升高將抑制甲烷之生成，因此在最高反應溫度攝氏 500 度下幾乎無任何甲烷之生成，而逆水合氣為吸熱反應，因此在此最高反應溫度下能達到約 24 %之一氧化碳產率，其產率高於現行之商用觸

媒 Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃，且由此結果可看出，以鐵、銅之活性金屬進行逆水合氣反應能有效提升二氧化碳氫化反應對於一氧化碳之選擇率，幾近 100 % 之一氧化碳選擇率使得對於本研究中的研究目的更加切合，而鉈金屬能有效提升觸媒之還原性，對於此觸媒的活化前處理更能在較低溫下進行觸媒還原，使得鐵金屬更容易在反應溫度下存在，也有利於一氧化碳產率之提升。

Table 5-4. Catalytic performances of FeCuCs/Al₂O₃ in average for RWGS.

(Reaction condition: H₂: 40 mL/min, CO₂: 10 mL/min, atmospheric pressure)

FeCuCs/Al ₂ O ₃	CO (%)		methane (%)		CO ₂ conversion (%)
	selectivity	yield	selectivity	yield	
350 °C	99.00	3.13	1.00	0.03	3.16
400 °C	99.85	7.57	0.15	0.01	7.58
450 °C	99.92	11.61	0.08	0.01	11.61
500 °C	99.93	23.47	0.07	0.02	23.49

小結

Figure 5-1 為四種逆水合氣觸媒在攝氏 350 至 500 下之最佳觸媒表現比較圖，由比較發現 FeCuCs/Al₂O₃ 具備最佳之一氧化碳產率及最低之甲烷選擇率，非常切合本研究之研究目的，因此本研究便以 FeCuCs/Al₂O₃ 作為逆水合氣之觸媒，並在攝氏 500 度下反應，以利後續兩階段反應器 CAMERE 程序之使用。

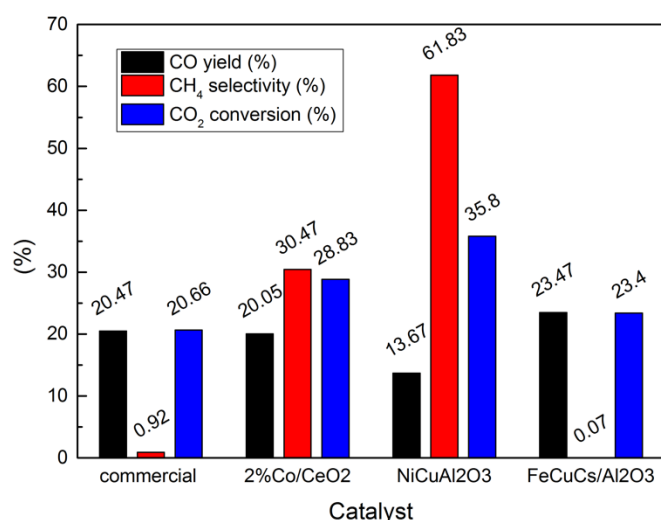


Figure 5-1. Summary of best catalytic performances for RWGS between different catalysts. (commercial, NiCu/Al₂O₃ at 400 °C; 2%Co/CeO₂ at 450 °C; FeCuCs/Al₂O₃ at 500 °C)

5.2. 二氧化碳氫化產甲醇反應（一階段反應器）

5.2.1. 不同活性金屬之觸媒

本研究首先比較不同活性金屬之觸媒，分別為商用 Cu/ZnO/Al₂O₃、自行合成之 Cu/ZnO/Al₂O₃、Pd/ZnO 觸媒，以比較自行合成之觸媒與商用觸媒之間的優劣，觸媒表現如 Figure 5-2 所示。

對於二氧化碳氫化反應中，二氧化碳轉化率及甲醇選擇率是最重要之參數。比較二氧化碳轉化率中，可發現商用 Cu/ZnO/Al₂O₃ 展現出最佳之轉化率，在 260 °C 下最高可達到 10 % 之轉化率，而自行合成之 Cu/ZnO/Al₂O₃ 轉化率表現略低於商用之 Cu/ZnO/Al₂O₃，推測這是由於商用之 Cu/ZnO/Al₂O₃ 含有少量之鎂成分，而鎂經常被提及能提升二氧化碳吸附力⁵⁸，Pd/ZnO 則表現較低之二氧化碳轉化率，由 CO₂-TPD 之結果也可發現此觸媒對於二氧化碳之吸附能力較差，這導因於本身鹼基不強之氧化鋅載體。而在甲醇選擇率上，甲醇選擇率的大小為 Pd/ZnO > 自行合成之 Cu/ZnO/Al₂O₃ > 商用 Cu/ZnO/Al₂O₃，PdZn alloy 之活性位點的甲

醇選擇率遠高於 Cu/ZnO 金屬氧化物之觸媒。總和表現上，我們可以運用甲醇產率來判斷一個觸媒之整體表現，由 Figure 5-3 圖中可發現，Pd/ZnO 觸媒在攝氏 260 度下能達到 0.53 % 之甲醇產率，遠高於 0.11 % 之商用 Cu/ZnO/Al₂O₃ (攝氏 230 度) 及 0.16 % 之自行合成之 Cu/ZnO/Al₂O₃ (攝氏 240 度)。但若以商用價值上之考量，由於 Pd 金屬之前驅物成本過於昂貴，平均活性金屬成本為 10875 NTD/g_{Pd}，而 Cu 金屬之前驅物成本僅為 171 NTD/g_{Cu}，因此以商業化之考量下，本研究仍選擇 Cu/ZnO/Al₂O₃ 觸媒作為後續研究之主要對象。

此外，觀察反應溫度對於觸媒表現之影響，可發現當反應溫度升高時，甲醇之選擇率下降、整體二氧化碳轉化率上升之趨勢，而三種觸媒對於反應溫度之效應皆相同，可知此結果符合二氧化碳氫化反應式之熱力學條件，由於二氧化碳氫化產甲醇反應為放熱反應 Eq. (2.1)，因此有利於在低溫下進行，因此與反應溫度呈現負相關，而二氧化碳轉化率與副反應逆水合氣反應 Eq. (2.2) 大大相關，逆水合氣反應為一吸熱反應，與反應溫度呈現正相關，而反應溫度之上升同時也使反應速率上升，以反映在二氧化碳轉化率之提升。

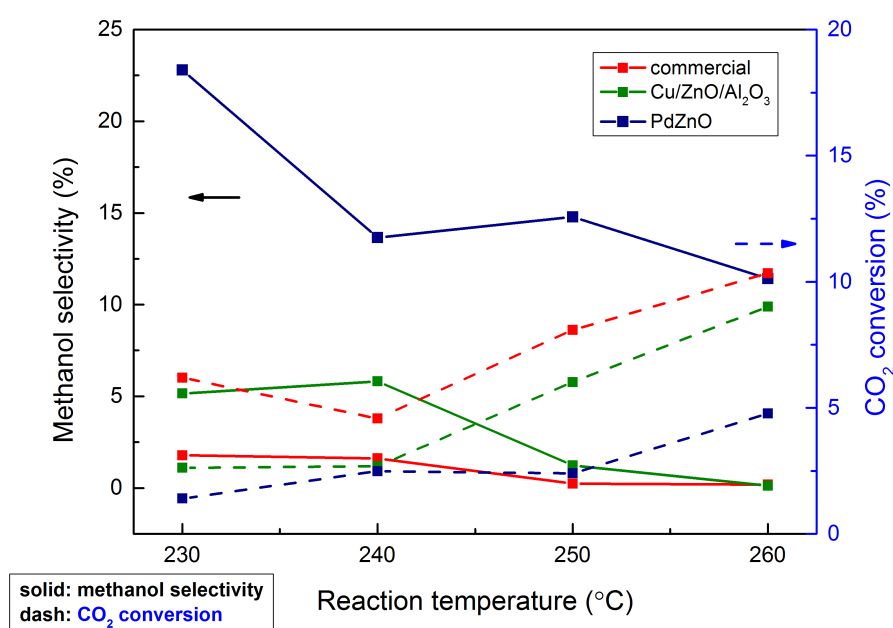


Figure 5-2. Methanol selectivity and CO₂ conversion between different types of catalysts

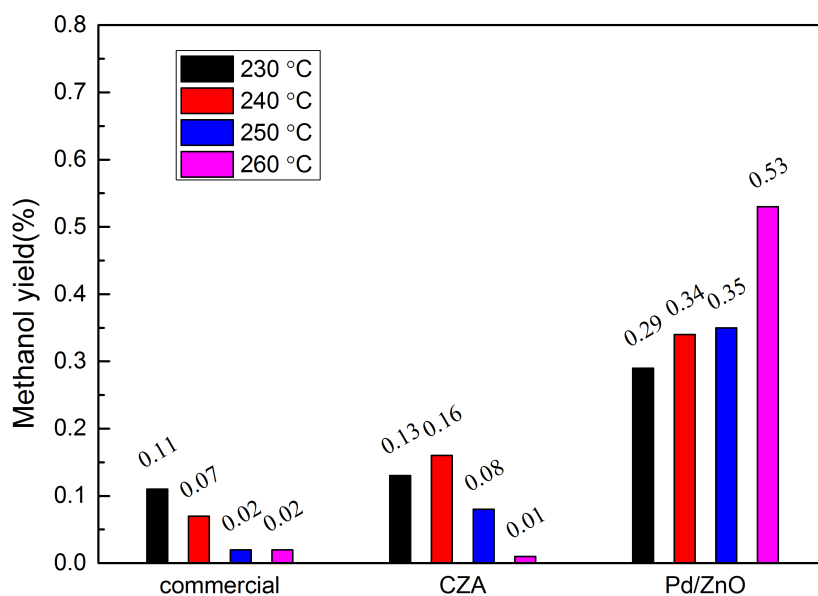


Figure 5-3. Methanol yield between different types of catalysts

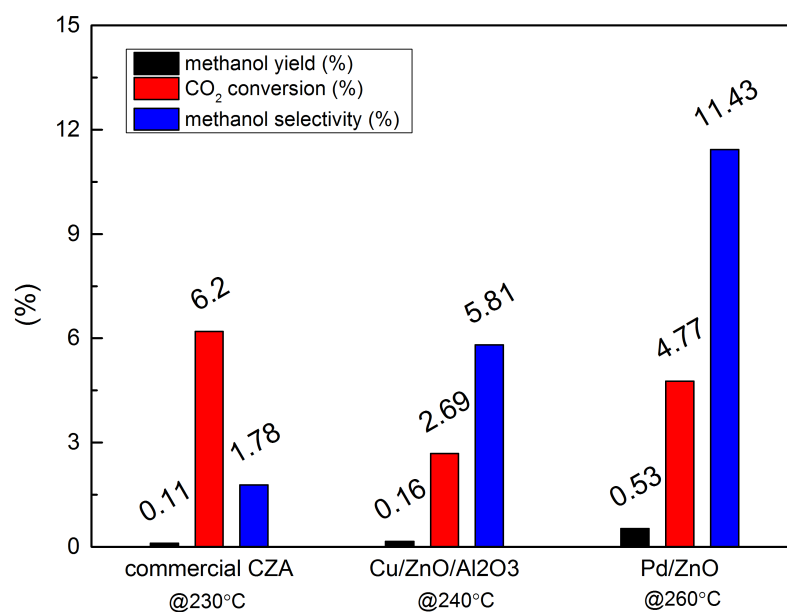


Figure 5-4. Best catalytic performances between different types of catalysts



5.2.2. Cu/ZnO 之觸媒修飾

對於銅鋅觸媒上，本研究針對銅鋅莫耳比率、促進劑、混摻金屬三種不同之參數進行觸媒修飾，並以商用之 Cu/ZnO/Al₂O₃ 作為對照組進行比較，期待最佳化銅鋅觸媒之各項合成變因，以合成出最佳之銅鋅觸媒，提升甲醇整體產率。

銅鋅莫耳比率

在銅鋅莫耳比率上，本研究以三種不同之金屬莫耳比率來探討：(7:2:1)、(6:3:1)、(5:4:1)，以固定 90 %銅鋅金屬莫耳比率及 10 %之鋁金屬莫耳比率，改變不同之銅鋅莫耳比率，觀察觸媒活性之變化，反應結果如 Figure 5-5 所示。

本研究選擇在 230 °C 進行觸媒反應，這是由於在文獻上及觸媒測試上在顯示在此反應溫度下能達到最佳之甲醇產率。而從反應結果上觀測出對於二氧化碳轉化率上大小依序為(7:2:1) > (6:3:1) > (5:4:1)，然而在甲醇選擇率上則是(7:2:1) < (6:3:1) < (5:4:1)，顯示出當 Cu/ZnO/Al₂O₃ 觸媒之銅含量越高於，會使得整體二氧化碳轉化率之提升，然而卻使得甲醇之選擇率下降，這是由於在銅鋅觸媒中，銅金屬與鋅金屬具有相互之協同效應，並非是單純銅作為活性位點產生二氧化碳氫化反應，由 Figure 4-7 之 XRD 可以發現鍛燒後之觸媒氧化銅特徵峰強度確實是(7:2:1) > (6:3:1) > (5:4:1)，然而在反應後之觸媒金屬銅之特徵峰強度卻是(6:3:1)最高，顯示氧化鋅在銅鋅觸媒中也扮演著穩定活性位點之角色，因此銅鋅莫耳比率也有著最佳之數值以達到最佳之銅鋅觸媒活性金屬狀態。整體甲醇產率大小為(5:4:1) > (6:3:1) > (7:2:1)，但由於(5:4:1)之銅鋅觸媒會產生一部分之副產物甲烷生成，較不利於後續觸媒反應之回收，且(5:4:1)與(6:3:1)之觸媒整體甲醇產率上差異不大，因此本研究決定以金屬莫耳比率(6:3:1)作為此參數之最佳條件，進行後續之觸媒合成比較。

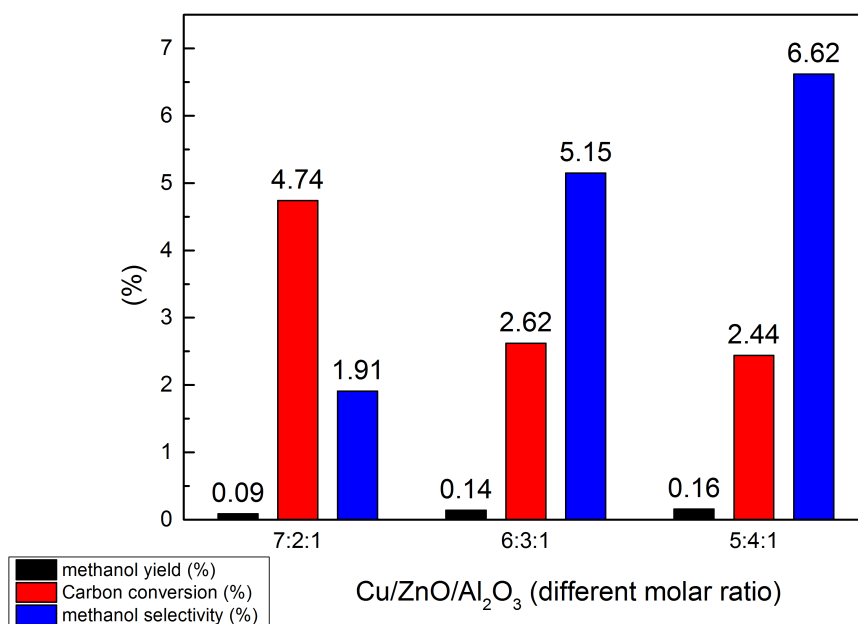


Figure 5-5. Catalytic performances for different metal molar ratio of catalysts at 230 °C

促進劑

對於促進劑上，本研究選擇五種不同之促進劑與銅鋅觸媒進行共沈澱合成，包含 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 La_2O_3 ，此五種促進劑皆於文獻中提及能與銅鋅觸媒結合而提升觸媒之活性，因此本研究以固定之金屬莫耳比率 $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{M}=6:3:1$ ，M 表示不同之促進劑，進行觸媒之合成，並在反應溫度為 230 °C 進行二氧化碳氫化反應測試，其反應結果如 Figure 5-6 所示。

首先在甲醇選擇率上，觸媒之表現依序為 $\text{CZGa} > \text{CZA} > \text{CZZr} > \text{CZCe} > \text{CZLa}$ ，CZGa 之甲醇選擇率遠高於其餘四種觸媒，從 Figure 4-8 之 XRD 中可看出，CZGa 之鍛燒觸媒有著較高之結晶性，且在還原過後與反應後之 XRD 的銅金屬特徵峰皆是強度最高的，顯示出 Ga_2O_3 對於銅鋅觸媒中之活性位點銅有著穩定活性位點之功能，使得在反應過程中維持 Cu 金屬之活化能力，使得甲醇選擇率大幅提升。而 CZA 及 CZZr 觸媒則表現出相似之甲醇選擇率， Al_2O_3 及 ZrO_2 皆經常被使用為銅鋅觸媒之促進劑角色，而由測試結果顯示兩者能維持銅鋅觸媒有著一定之甲

醇選擇率，但仍與 Ga_2O_3 有著很大之差距。透過 Figure 4-26 之 H_2 -TPR 分析之峰結果，CZGa 能使 CuO 在 ZnO 及 Al_2O_3 載體上能更均勻分散在觸媒表面，而使整體銅在觸媒表面之接觸面積增加，而 Figure 4-31、Figure 4-32 之 XPS 之分析更加以佐證 Ga_2O_3 能促使 CuO 及 ZnO 有交互之作用力，強大之活性金屬與觸媒載體間之作用力有利於穩定活性位點 Cu 或 Cu^+ 在二氧化碳氫化反應活化反應，使得整體甲醇選擇率大幅上升，而 Ga 能以元素狀態抑或是金屬氧化物形式存在於 CZGa 觸媒中，扮演促進劑之角色，提供 CuO、ZnO 電子之交互作用，以達到促進劑之功用。

在二氧化碳轉化率上，其觸媒表現大小依序為 $\text{CZA} > \text{CZZr} > \text{CZGa} > \text{CZLa} > \text{CZCe}$ ，通常而言二氧化碳之轉化率與熱觸媒之比表面積有關，當比表面積越高時，代表觸媒與反應物有更高之接觸機會，使觸媒催化之效果提升，因此有助於反應之發生而使二氧化碳轉化率之提高，此外，觸媒表面之鹼性力也常常被提及與二氧化碳氫化反應之轉化率有很大之關聯性，因此本研究欲以二氧化碳氫化反應所得之轉化率數據與 BET surface area (m^2/g) 與 Basicity (mmol/g) 進行分析，以探討三者之交互關係。本研究已於 Table 4-4、Table 4-9 中詳細列出了不同觸媒間之 BET surface area (m^2/g) 與 Basicity (mmol/g)，並以 CO_2 conversion (%) 為 y 軸，BET surface area (m^2/g) 與 Basicity (mmol/g) 為 x 軸，各自繪製兩張關係圖。以 Figure 5-7 來說，首先由 BET surface area (m^2/g) 與 CO_2 conversion (%) 之關係圖可發現，整體而言當觸媒之 BET surface area (m^2/g) 越高於，其二氧化碳氫化反應之 CO_2 conversion (%) 也隨之增加，因此兩者呈現正向之線性關係，而其中比較特別之點為 CZGa，雖然有著五種觸媒中第二高之比表面積，但其二氧化碳轉化率卻沒有符合線性關係之值，本研究推論原因可能為在 CZGa 觸媒中 Ga_2O_3 並非全部都以金屬氧化物形式存在於觸媒中，部分被還原之 Ga_2O_3 可能使得整體比表面積在反應過程中發生變化，導致實際所得到之二氧化碳轉化率較為低，而 CZA 觸媒有著最高之觸媒比表面積，並提供良好之接觸面積使反應進行機會大增，隨之而得到最高之二氧化碳轉化率，這也證實在現實商業中仍以 CZA 為主

要二氧化碳氫化產甲醇觸媒之原因。

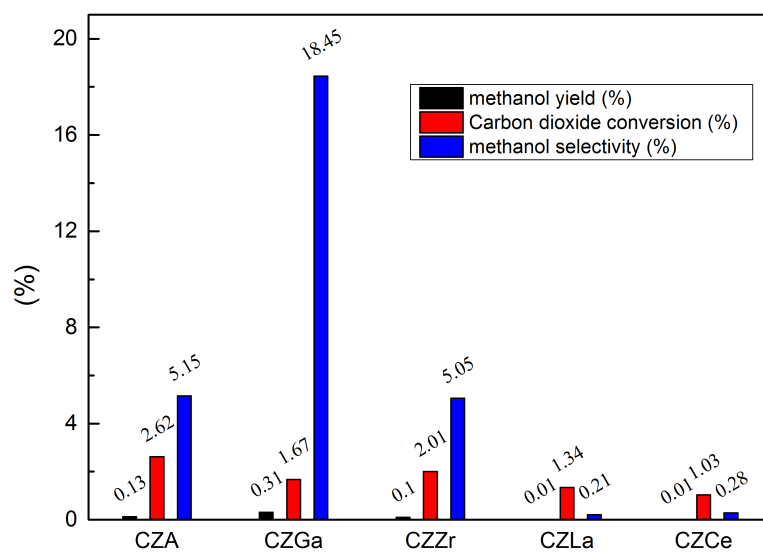


Figure 5-6. Catalytic performances for different promoters of CZM at 230 °C.

where M = A(Al_2O_3), Ga(Ga_2O_3), Zr(ZrO_2), La(La_2O_3), Ce(CeO_2)

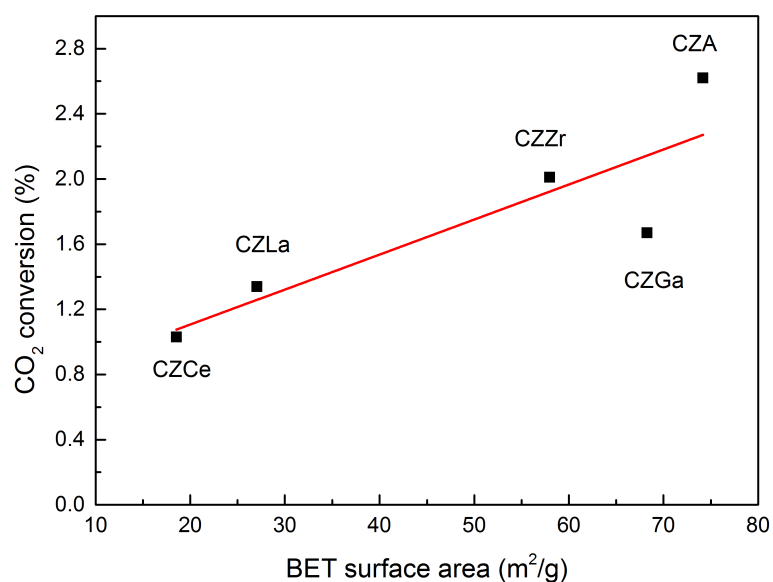


Figure 5-7. The relationship between BET surface area and CO_2 conversion

Figure 5-8 中從 Basicity (mmol/g)與 CO₂ conversion (%)之關係圖可發現，整體而言鹼性力仍然與二氧化碳轉化率呈現線性之正向關係，當觸媒在 CO₂-TPD 所換算出來之鹼性力越大時，二氧化碳氫化反應所得到之二氧化碳轉化率也隨之上升，代表觸媒表面之鹼基數量對於二氧化碳反應是非常重要之參數，由圖中數據可觀察出，CZA 觸媒表面擁有最多之鹼基數量，而使得整體二氧化碳轉化率達到 2.62%，遠高於其餘四種不同促進劑之觸媒，而 CZZr 與 CZGa 觸媒有著相似之鹼性力，但在二氧化碳轉化率上卻有些差距，這可能來自於比表面積上之差異或是其餘影響因子之影響。最後 CZCe 與 CZLa 觸媒表面少量之鹼基使得整體二氧化碳吸附能力微弱，直接導致了二氧化碳轉化率之下降。

由兩張與二氧化碳轉化率之關係圖可發現，BET surface area (m²/g)與 Basicity (mmol/g)對於二氧化碳轉化率皆呈現線性之正向關係，由此結果可推論，在二氧化碳氫化反應中，觸媒需要保有高比表面積，同時具備良好之觸媒鹼基數量，使觸媒能達到最高之二氧化碳吸附力並且提升與反應物之接觸機會，才能使得整體反應之轉化率提升，提升觸媒效率。

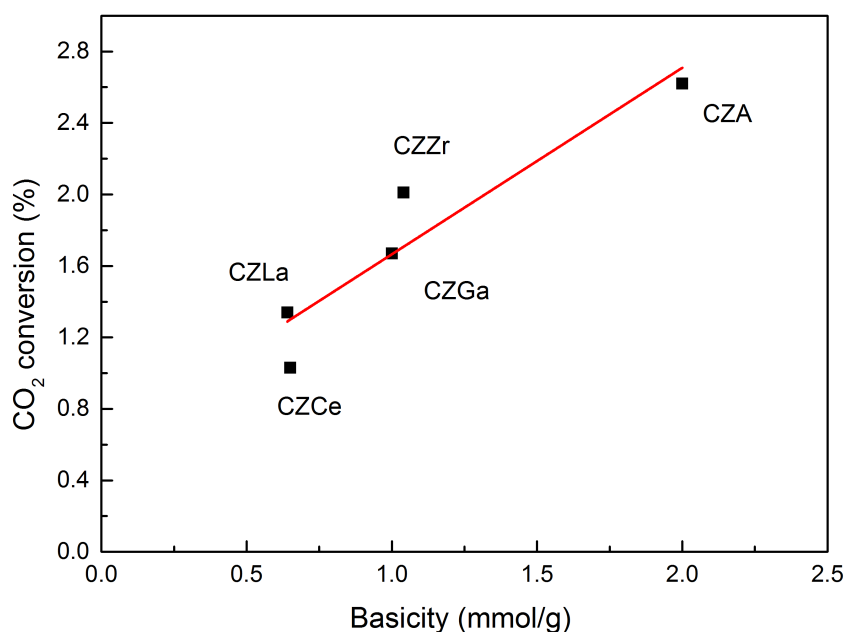


Figure 5-8. The relationship between Basicity and CO₂ conversion

在探討五種不同促進劑後，由於在商用觸媒中仍以 Al_2O_3 作為主要之促進劑合成銅鋅觸媒，因此本研究以取代一半之 Al_2O_3 為其餘四種促進劑 CeO_2 、 Ga_2O_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 ，以此來探討保留一定比率之 Al_2O_3 對於 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 之影響。由 Figure 5-9 之二氧化碳氫化反應之結果可得知，首先以甲醇選擇率上可以發現其大小依序為 $\text{CZAZr} > \text{CZA} > \text{CZACe} > \text{CZAGa} > \text{CZALa}$ ，與前一系列之觸媒大小順序有改變， CZAZr 觸媒之甲醇選擇率提升至 8.89 % 高於 CZZr 之甲醇選擇率 5.05 %，這代表 Al_2O_3 與 ZrO_2 具有相互之協同效應，使得對於銅鋅活性位點有正向之幫助，而 CZAZr 觸媒已在文獻中被詳細介紹能提升 CuO 在觸媒表面之比表面積，提升甲醇選擇率及二氧化碳轉化率⁵⁹。而 CZAGa 觸媒與 CZGa 觸媒相比其甲醇選擇率大幅下降（18.45 % 至 3.57 %），其原因為 Ga_2O_3 對於銅鋅觸媒之促進效果遠高於 Al_2O_3 ，因此當保留一半之 Al_2O_3 便失去了甲醇之高選擇率。最後 CZACe 與 CZALa 觸媒則相對 CZCe 與 CZLa 觸媒有效提升了甲醇選擇率，這同樣來自於 Al_2O_3 與 CeO_2 、 La_2O_3 相比為更加優秀之促進劑，因此保留一半之 Al_2O_3 可有效提升觸媒之甲醇選擇率。

對於二氧化碳轉化率上，當觸媒中保留一部分之 Al_2O_3 能有效提升整體觸媒之二氧化碳轉化率，這在四種不同觸媒皆顯示相同之效果，從 Table 4-5 可以得出 CZALa 、 CZACe 、 CZAGa 、 CZAZr 觸媒其 BET surface area 皆有提升之效果，表示 Al_2O_3 能提供優秀之比表面積，即使只有一半比例之 Al_2O_3 仍能有效提升觸媒之比表面積，進一步提升二氧化碳轉化率，然而保留 Al_2O_3 也會影響整體甲醇選擇率，因此如何平衡二氧化碳轉化率與甲醇選擇率便是在合成觸媒上重要之參數，唯有保持兩者重要參數之平衡，才能使整體甲醇產率之提升。

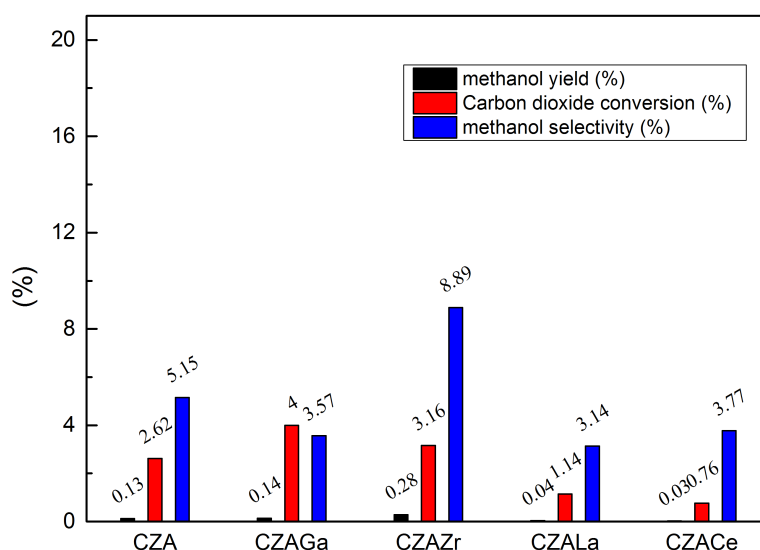


Figure 5-9. Catalytic performances for different promoters of CZAM catalysts at 230 °C. where M = A(Al_2O_3), Ga(Ga_2O_3), Zr(ZrO_2), La(La_2O_3), Ce(CeO_2)

本研究經過上述之銅鋅莫耳比率、促進劑參數比較後，決定以 CZGa 作為主要觸媒進行後續混摻金屬之觸媒合成，CZGa 仍極少在文獻中被提及使用在二氧化碳氫化反應產甲醇上，由前述之觸媒鑑定結果與二氧化碳氫化反應測試，其與商用觸媒相比優秀之甲醇選擇率及維持適當之二氧化碳轉化率，使得最後得到之甲醇產率在常壓下及 230 °C 能達到 0.31 %，並且在實驗室之觸媒合成成本上 CZGa 約為 NTD 150/g_{cat}，CZA 約為 NTD 60/g_{cat}，雖成本上多了 2.5 倍但整體甲醇產率卻能提升 3 倍，因此本研究認為 CZGa 觸媒極具潛力以取代現行商用觸媒。

混摻金屬

由於 CZGa 雖然具備優秀之甲醇選擇率，但其相較於 CZA 觸媒較低之二氧化碳轉化率仍有待進一步提升，因此本研究欲以混摻金屬之方法選擇適當之金屬來加入觸媒中，以此提升二氧化碳吸附能力，進一步提升二氧化碳轉化率，其中本

研究參考文獻資料，選擇以 Mg、Mn 作為混摻金屬於 CZGa 觸媒中³⁹，並以二氧化碳氫化反應檢測其改善結果。由 Figure 5-10 可觀察去實驗之結果，首先以 3 mol % Mg 混摻於 CZGa 觸媒中時，使得整體二氧化碳轉化率從 1.67 % 提升至 3.11 %，顯著提升之二氧化碳轉化率可歸因於有效提升之觸媒表面之鹼基數量，由 Table 4-9 以 CO₂-TPD 所換算得來之 Basicity (mmol/g) 可發現，3Mg-CZGa 觸媒之鹼性力提升至 1.38 mmol/g，是 CZGa 觸媒鹼性力的 1.4 倍，如此可證明混摻 3 mol % Mg 於 CZGa 觸媒中可有效提升觸媒之表面鹼基數量，而由 Figure 5-8 已證實觸媒表面之 Basicity (mmol/g) 與二氧化碳轉化率有著正向線性之關係，因此本研究可得出，混摻 Mg 能有效提升二氧化碳轉化率歸因於有效提升之觸媒表面鹼基數量。此外混摻 3 mol% Mg 並沒有影響 CZGa 觸媒之高甲醇選擇率，由 Figure 4-9 之 XRD 圖可比較出混摻 Mg 與 Mn 金屬後使鍛燒後之觸媒 CuO 特徵峰強度下降，代表 CuO 之 Crystallite size 變小，推得在觸媒表面上 CuO 之分散程度增加，對於活性位點之接觸面積上升，有利於二氧化碳催化反應進行，而由 Figure 4-13 中之 SEM 圖可看出 3Mg-CZGa 在觸媒表面形貌上之改變，其葉片般之型態歸因於針狀之 CuO 結構更加分散於觸媒表面上，可得知 Mg 對於 CZGa 觸媒之影響。而混摻 3 mol% Mn 同樣能提升二氧化碳轉化率為 2.06 %，但其也影響了甲醇之選擇率，使得整體下來甲醇產率並沒有顯著提升。本研究以 3 mol% Mg 混摻於 Cu/ZnO/Ga₂O₃ 觸媒中，以共沈澱法將四種不同金屬前驅物均勻沈澱，並經過高溫鍛燒後形成觸媒，其中 Ga₂O₃ 扮演著促進 CuO 與 ZnO 之活性金屬及觸媒載體間相互作用力，而 Cu/Zn 以適當之 6 : 3 莫爾比率存在於觸媒中，以此提升觸媒之甲醇選擇率，而 3 mol% Mg 扮演著提高二氧化碳吸附力之角色，同時也縮小 CuO 在觸媒之 Crystallite size，使得整體氧化銅在觸媒表面之高分散程度，最後得出對於二氧化碳氫化反應中高甲醇選擇率、高二氧化碳轉化率之觸媒，並且在常壓及 230 °C 能達到 0.60 % 之甲醇產率，其甲醇產率為 Commercial CZA 觸媒 (0.11 %) 六倍之多。

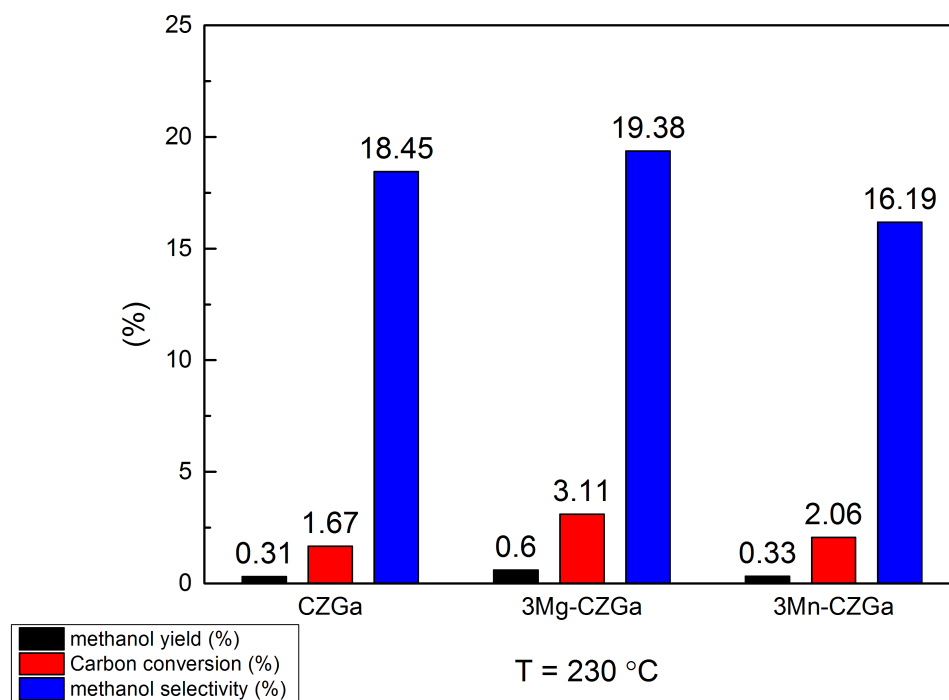


Figure 5-10. Catalytic performances of CZGa, 3Mg-CZGa, 3Mn-CZGa

5.2.3. 疏水性觸媒

本研究針對商用銅鋅觸媒經常會因為二氧化碳氫化反應過程中生成之副產物水氣，而使觸媒中活性位點銅被水氣毒化失活之現象，以疏水性材料 h-BN 作為觸媒之載體，並以無水乙醇作為溶劑含浸活性金屬於 h-BN 之上，達到改善觸媒疏水性同時維持二氧化碳氫化反應活性之新型疏水性觸媒，以解決在商用觸媒上經常被水氣毒化失活之問題。

不同活性金屬

首先本研究中以 5.1 及 5.2 所研究之活性金屬作為參考，並選擇以 Pd/ZnO 及 Cu/ZnO/Al₂O₃ 做為活性金屬之選擇，以含浸法分別將活性金屬 Pd、Zn 與 Cu、

Zn、Al 負載於 h-BN 之上，合成 10 wt%PdZn/h-BN 與 10 wt%CuZnAl/h-BN，並命名為 10PdZn/h-BN 與 10CZA/h-BN。透過一階段反應器進行二氧化碳氫化產甲醇之觸媒測試，由 Figure 5-11 之觸媒效率整理比較圖可觀察出，比較兩種不同活性金屬之疏水性，在二氧化碳轉化率上兩種觸媒並沒有顯著之差異，皆表現出約 3.40 - 3.70 %之二氧化碳轉化率。在甲醇選擇率上 10CZA/h-BN 觸媒明顯優於 10PdZn/h-BN，10CZA/h-BN 能達到約 2.89 %之甲醇選擇率。而在甲烷副產物之選擇率上，10CZA/h-BN 觸媒也能有效降低副產物甲烷之生成，然而 10PdZn/h-BN 卻表現出遠高於甲醇選擇率之甲烷選擇率，顯示此觸媒較傾向於催化甲烷之生成而非甲醇之生成，對於本研究之目的不相符，而最後以甲醇產率來比較，可發現 10CZA/h-BN 觸媒之 0.10 %明顯優於 10PdZn/h-BN 之 0.07 %，因此由比較結果，10CZA/h-BN 擁有較佳之甲醇選擇率與抑制副產物甲烷之生成，使得最終甲醇產率較高，因此本研究便以 10CZA/h-BN 作為後續研究之疏水性觸媒，以進一步提升觸媒表現。

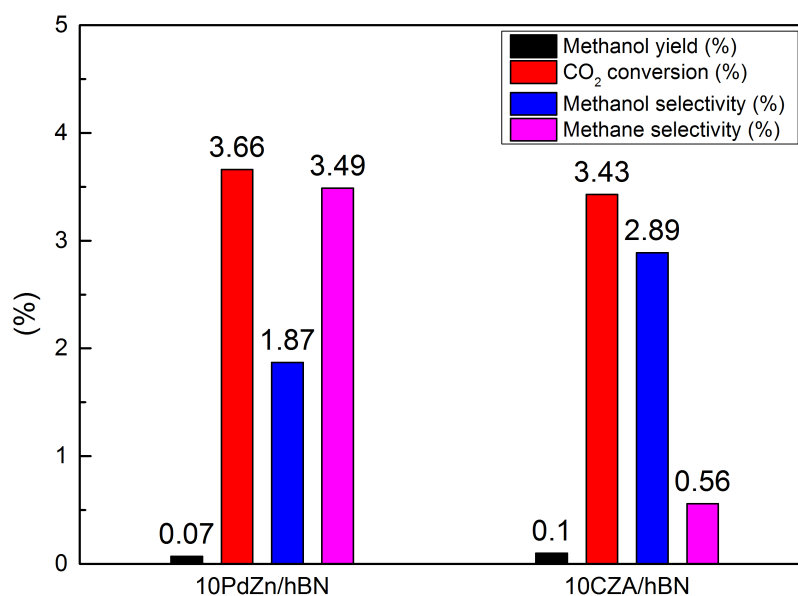


Figure 5-11. Catalytic performances of 10 wt%PdZn/h-BN and 10 wt%CuZnAl/h-BN
(Reaction condition: 250 °C, atmospheric pressure)

為了比較疏水性觸媒與原始觸媒之差異，因此 Table 5-5 整理出 Cu/ZnO/Al₂O₃、Pd/ZnO、10CZA/h-BN、10PdZn/h-BN 四種觸媒之甲醇產率、二氧化碳轉化率、甲醇選擇率之比較。首先比較 Cu/ZnO/Al₂O₃ 及 10CZA/h-BN 可發現，在二氧化碳轉化率上仍以 Cu/ZnO/Al₂O₃ 遠高於 10CZA/h-BN，這歸因於 h-BN 為比表面積較低之觸媒載體，且由於觸媒之活性金屬較少，因此大幅降低之二氧化碳吸附力使得整體二氧化碳轉化率之下降。而在甲醇選擇率上，可以發現 10CZA/h-BN 展現較高之數值，這歸因於觸媒表面之疏水性改變，使得在二氧化碳氫化反應過程中多餘之副產物水氣能快速排除於觸媒表面，除了避免活性位點被毒化外，也促使甲醇之生成，使得整理甲醇選擇率之上升。而以整體甲醇產率來看，仍以 10CZA/h-BN 略高於 Cu/ZnO/Al₂O₃，顯示疏水性觸媒之發展潛力與可行性。而比較 Pd/ZnO 與 10PdZn/h-BN 可發現，在整體甲醇選擇率上呈現了巨大之差異，Pd/ZnO 原先為甲醇選擇率極高之觸媒，但在含浸於 h-BN 後其甲醇選擇率大幅度下降，顯示其不適合與 h-BN 結合，10PdZn/h-BN 最終使甲醇產率下降之 0.07%，與 Pd/ZnO 在相同反應條件下相差 5 倍之多。

Table 5-5. Comparison between hydrophilic and hydrophobic catalysts for catalytic performances. (Reaction conditions: 250 °C, atmospheric pressure)

Catalyst	Methanol yield (%)	CO ₂ conversion (%)	methanol selectivity (%)
10CZA/hBN	0.098	3.43	2.89
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	0.075	6.06	1.24
10PdZn/hBN	0.069	3.66	1.87
Pd/ZnO	0.350	2.40	14.78

由上述兩種不同之比較可結論，以 Cu、Zn、Al 金屬前驅物含浸於疏水性觸媒載體 h-BN 上，合成之 10 wt%CuZnAl/h-BN 觸媒能有效提升觸媒在二氧化碳氫化反應之甲醇選擇率，同時保有一定之二氧化碳轉化率，且此疏水性觸媒避免了額外副產物甲烷之生成，相較於使用 PdZn 作為活性金屬，使用 Cu、Zn、

Al 作為活性金屬結合是更洽當之選擇。經由上述討論，對於本研究之未來研究方向，將透過後續金屬含浸量之優化與不同促進劑之改變，持續提升疏水性觸媒之甲醇產率，以期待開發出與商用觸媒表現相當之疏水性觸媒。

不同金屬含浸量

在確立 10 wt%CuZnAl/h-BN 為較有發展潛力之觸媒後，由於含浸法合成之觸媒其總金屬含浸量與觸媒表現有很大之關聯性，因此本研究欲找出最佳之金屬含浸量，因此以 10–40 wt%金屬含浸量合成 CuZnAl/h-BN 觸媒，並測試反應結果分析金屬含浸量與甲醇產率之關係。由 Figure 5-12 之觸媒表現圖可發現，隨著金屬總含浸量上升對於二氧化碳轉化率上有先升後降之現象，在 20 wt%達到最高之轉化率 4.00 %，這是由於對於負載型觸媒，金屬總負載量有一個理想值，當超過此理想值時，多餘之負載無法與觸媒載體有良好之相互作用力，反而因屏蔽了有良好作用力之活性金屬表面而使觸媒活性下降，並且由於 h-BN 觸媒本身在合成上含浸難度較高，因此使得理想含浸量也偏低，僅約 20 wt%便達到了理想含浸量。而對於甲醇選擇率上，同樣隨著金屬總含浸量上升對於甲醇選擇率上有先升後降之現象，在 30 wt%達到最高之選擇率 6.43 %，這歸因於以二氧化碳氫化反應上，觸媒表面需要提供足夠之活性位點金屬作為氫化反應發生之媒介，而活性位點金屬與金屬含浸量成正比，因此當 30 wt%才達到最佳之活性位點金屬量，但由於過高之金屬含浸量同樣會屏蔽觸媒表面，因此後續也呈現了負面之效應。最後以甲醇產率作為最終評斷金屬最佳含浸量之標準，在 20 wt%達到了最佳之甲醇產率 0.18 wt%，在 20 wt%時，觸媒表面相對來說有最佳之二氧化碳轉化率，同時保有一定之甲醇高選擇率，同時根據 Figure 4-36 之接觸角分析，較低之金屬含浸量也能保有疏水性觸媒之特性，使得觸媒表面仍能提供適當之疏水性質，以促使甲醇之生成並維持長時間觸媒活性。

綜合以上各點，本研究以 20 wt%CZA/h-BN 作為最佳金屬含浸量之觸媒，並進

行後續不同促進劑之研究。

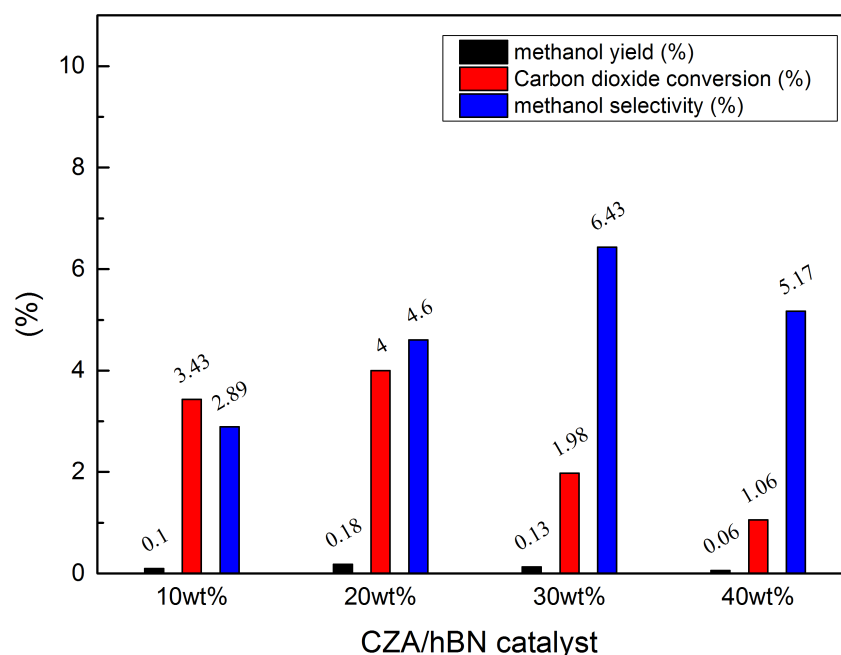


Figure 5-12. Catalytic performances between CZA/h-BN catalysts with different total metal loading. (Reaction conditions: 250 °C, atmospheric pressure)

不同促進劑

本研究以 Ga、Ce、La 取代 20 wt%CZA/h-BN 中一半比例之 Al，來探討三種不同促進劑對於疏水性觸媒之影響。而由 Figure 5-13 之整理圖比較可發現，對於二氧化碳轉化率而言，其大小依序為 20CZALa/hBN > 20CZA/hBN > 20CZACe/hBN > 20CZAGa/hBN，表示在 Ga、Ce、La 三種促進劑中，只有 La 有提升二氧化碳轉化率之效果，而透過 Figure 4-28 之 CO₂-TPD 之結果可看出，20CZALa/hBN 能有效提升二氧化碳轉化率，並且使得整體觸媒鹼性力提升，雖然同時也降低了觸媒之還原性，但仍在符合還原條件之還原溫度，因此不影響整體活性金屬之活化。此外，從 Figure 4-34 與 Figure 4-35 之 XPS 圖可證明再加入 La 金屬後能使疏水性觸媒之 CuO 與 ZnO 產生強大之協同效應，使得整體活性位點金屬更加穩定，此外 CuO 與 La 部分形成之 LaCuO_x 也在表面上形成特殊之

化學態，但與甲醇之選擇率之關係仍有待釐清。而對於甲醇選擇率上，其大小依序為 20CZA/hBN > 20CZAGa/hBN > 20CZALa/hBN > 20CZACe/hBN，由此可看出 20CZA/hBN 仍然是甲醇選擇率上最佳之觸媒，而三種促進劑主要之幫助為提升觸媒表面之鹼基數量，以提升疏水性觸媒因低比表面積低落之二氧化碳轉化率。而整體而言，20CZALa/hBN 能有效提升觸媒之二氧化碳轉化率達到 3.36 %，同時維持約 6.91 %之甲醇選擇率，並達到約 0.23 %之甲醇整體總產率，約為 20CZA/hBN 觸媒之兩倍高，是極有潛力之疏水性觸媒。

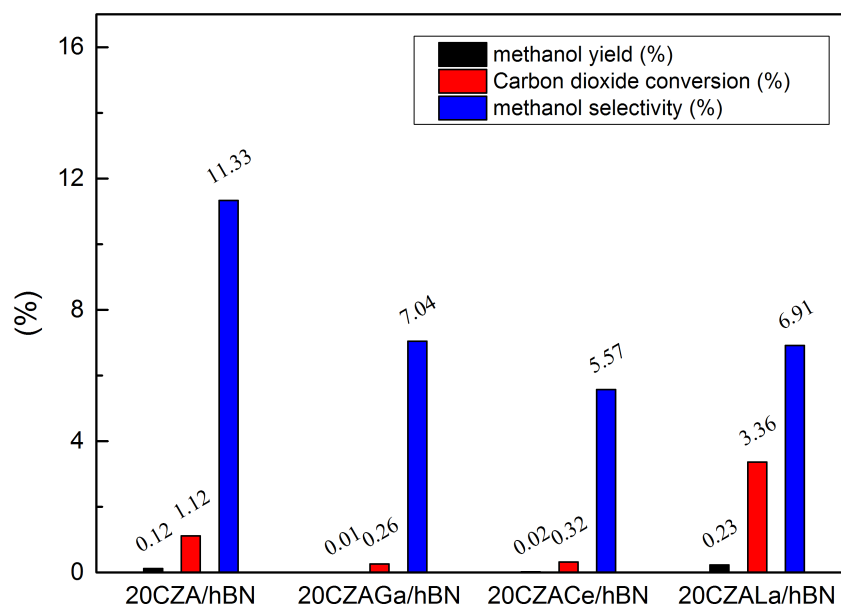


Figure 5-13. Catalytic performances between 20CZA/h-BN catalysts with different promoters. (Reaction conditions: 240 °C, atmospheric pressure)

小結

綜合以一階段反應器在常壓下進行之二氧化碳氫化產甲醇反應之觸媒表現，3Mg-CZGa 在 230 °C 展現出最佳之 0.6 % 甲醇產率，其原因為 Ga_2O_3 促進劑有效提高 CuO 在觸媒表面之散布程度，少量 Mg 混摻有助於提高觸媒表面之鹼基，以利於二氧化碳之吸附，提升二氧化碳轉化率。而疏水性觸媒 20CZALa/hBN 在

240 °C 展現出最佳之 0.23 % 甲醇產率，其原因為最佳化之總金屬含浸量 20 wt%，少量之 La 金屬有效提升觸媒表面之鹼基，以利於二氧化碳之吸附，提升二氧化碳轉化率。



5.3. CAMERE Process (兩階段反應器)

本研究為以比較二氧化碳氫化反應產甲醇(一階段反應器)與 CAMERE Process (兩階段反應器)之優劣，因此以 5.2 之甲醇產率表現較優異之觸媒進行 CAMERE Process (兩階段反應器)之實驗，以了解兩種不同反應器之差異。在 CAMERE Process (兩階段反應器)之實驗中可分為三個部分，第一個反應器在高溫下進行逆水合氣反應，以 5.1 之分析中最理想之觸媒 $\text{FeCuCs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 進行逆水合氣反應，使二氧化碳轉化為一氧化碳，而後連結裝有乾燥劑之乾燥管，以去除在逆水合氣反應中產生之水氣，最後在第二個反應器在低溫下進行一氧化碳及二氧化碳氫化反應，使之產生甲醇。

乾燥劑種類

在 CAMERE Process (兩階段反應器)之實驗中，需要在兩個反應器中間去除多餘之水氣，若水氣無法有效率之去除，會造成在第二個反應器之觸媒被水氣毒化，而失去生成甲醇之活性。而在本節中，吾人比較三種不同之乾燥劑 CaCl_2 、molecular sieve 3A、 LiCl 應用在兩階段反應器之實驗中，並以 $\text{FeCuCs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 500 °C 下進行逆水合氣反應，CZGa 在 230 °C 下進行氫化產甲醇反應，以最佳化乾燥劑之種類。由 Figure 5-14 之比較圖可發現，在不使用乾燥劑之條件下進行兩階段反應器反應，使得整體二氧化碳轉化率及甲醇產率都偏低，然而在使用乾燥劑後，二氧化碳轉化率及甲醇產率皆有上升之趨勢，可證實在 CAMERE Process 中去除反應中之水氣有利於觸媒提升效率，以避免水氣毒化觸媒而失活。而比較

三種不同乾燥劑，可發現 molecular sieve 3A 能表現出最佳之二氧化碳轉化率及甲醇產率，這歸因於 molecular sieve 3A 在常溫條件下具有良好之除水功能，且並不會吸附 CO_2 、 CO 、 H_2 等分子，對於氫化反應並沒有干擾，是三種乾燥劑中最佳之選擇。而 CaCl_2 雖然也展現了良好之除水效率，使得整體觸媒表現也有所提升，但由於 CaCl_2 會與 H_2O 、 CO_2 產生反應生成 CaCO_3 ，這會使反應氣中之反應物二氧化碳被乾燥劑所干擾，無法在第二個反應中進行氫化反應，並且高估整體二氧化碳轉化率，因此本研究判斷 CaCl_2 並不適合應用在 CAMERE Process(兩階段反應器)之實驗中，而 LiCl 整體得到之觸媒效率與不使用乾燥劑之觸媒表現並無顯著差異，顯示此乾燥劑之除水表現不佳，除水量不大之情況下對整體觸媒反應並無顯著幫助，是最差之乾燥劑選擇。最終，本研究將以 molecular sieve 3A 為乾燥劑應用在兩階段反應器中，並檢測不同觸媒在兩階段反應器之表現。

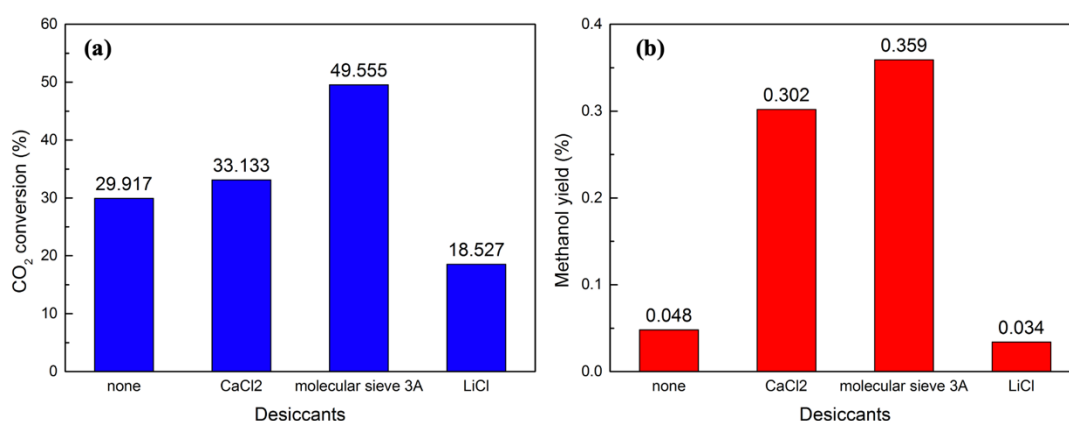


Figure 5-14. Catalytic performances for CAMERE process with different desiccants.
(a) CO_2 conversion; (b) methanol yield

觸媒表現

本研究挑選四種在二氧化碳氫化產甲醇反應(一階段反應器)甲醇產率表現較優秀之觸媒進行了兩階段反應器實驗，以 $\text{FeCuCs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下進行逆水合氣反應，並以 molecular sieve 3A 為乾燥劑在常溫下除水，最後以 Table 5-6 中四種觸媒 CZGa、3Mg-CZGa、20CZALa/hBN、 Pd/ZnO 進行在各自最佳反應溫度

下進行 CAMERE Process (兩階段反應器) 之實驗。其反應結果顯示，比較在相同反應溫度下進行的一階段反應器結果與兩階段反應器結果，除了 CZGa 沒有顯著差異外，其餘三種觸媒 3Mg-CZGa、20CZALa/hBN、Pd/ZnO 皆顯示兩階段反應器中之甲醇產率是遠低於在一階段反應器中之甲醇產率，此結果與本研究原先之預期相違背，由二氧化碳氫化產甲醇與一氧化碳氫化產甲醇之化學反應式可以得知，在熱力學之條件下一氧化碳氫化反應本因易於發生，因此一氧化碳氫化反應所生成甲醇之效果要更加提升，但此實驗數據與理論相違背，因此本研究欲找出兩階段反應器之觸媒效果低於一階段反應器之原因，以兩個不同反應器最大的理論變因，「一階段反應器主要進行二氧化碳氫化反應，兩階段反應器主要進行一氧化碳氫化反應。」決定分析觸媒對於一氧化碳氫化反應及二氧化碳氫化反應之差別，以了解在兩階段反應器表現較為差之原因。

Table 5-6. Catalytic performances between one-stage reactor and two-stage reactors. (Reaction temperature: Cu/ZnO/Ga₂O₃, 3Mg-Cu/ZnO/Ga₂O₃ at 230 °C; 20CZALa/hBN at 240 °C; Pd/ZnO at 260 °C)

Catalyst	methanol yield in single reactor	methanol yield in double reactor
Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃	0.308 %	0.359 %
3Mg-Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃	0.595 %	0.408 %
20CZALa/hBN	0.369 %	0.079 %
Pd/ZnO	0.530 %	0.221 %

一氧化碳及二氧化碳氫化反應

本研究以三種不同反應物進料條件以分析一氧化碳氫化反應與二氧化碳氫化反應之差別，以固定 40 mL/min 之 H₂ 氫化條件，分別以三組實驗條件：

1. CO hydrogenation: 10 mL/min CO
2. CO/CO₂ hydrogenation: 5 mL/min CO and 5 mL/min CO₂
3. CO₂ hydrogenation: 10 mL/min CO₂

進行觸媒之氫化反應測試，其中一氧化碳氫化反應及二氧化碳氫化反應以釐清觸

媒對於一氧化碳及二氧化碳之氫化能力，而 CO/CO₂ 氫化反應則是為以研究當反應系統中同時含有一氧化碳及二氧化碳，觸媒對於兩者之選擇率，由於在 CAMERE Process（兩階段反應器）之實驗中基本上反應氣中是同時含有一氧化碳及二氧化碳，因此第二組實驗條件是較為符合兩階段反應器系統下之情況。

由 Figure 5-15 之實驗數據圖顯示出三種不同觸媒 CZGa、20CZALa/hBN、Pd/ZnO 對於三組不同反應氣條件下之二氧化碳轉化率及甲醇產率，而三種不同觸媒皆在各自最佳反應溫度下進行氫化反應之測試，其測試結果三種觸媒皆顯示了相同之實驗結果。在第一組反應條件一氧化碳氫化反應中，三種觸媒皆表現出了非常低之碳轉化率及甲醇產率，顯示本研究中三種甲醇催化活性較佳之觸媒皆無法在低壓條件下進行一氧化碳氫化反應，而在第二組反應條件 CO/CO₂ 各一半之氫化反應中，可發現與第一組一氧化碳氫化反應相比，三種觸媒其碳轉化率及甲醇產率皆有顯著提升，而由於在第一組反應中以顯示觸媒無法進行一氧化碳氫化反應，因此在此條件下觸媒基本上是進行二氧化碳氫化反應產甲醇，而在以氣相層析儀得出之資料也顯示出口端一氧化碳之濃度增加、二氧化碳之濃度降低，證明觸媒是進行二氧化碳氫化而非一氧化碳氫化，最後在第三組二氧化碳氫化反應下，三種觸媒皆表現出三組反應條件下最佳之碳轉化率及甲醇產率，顯示出了觸媒在低壓條件下是傾向進行二氧化碳氫化反應而非一氧化碳氫化反應，由此實驗數據也證明了，在一階段反應器中之甲醇產率高於兩階段反應器中之甲醇產率之原因，由於一階段反應器為二氧化碳氫化反應產甲醇，如同此實驗之第三組數據，因此得到了較高之甲醇產率及二氧化碳轉化率。而兩階段反應器為一氧化碳及二氧化碳氫化反應產甲醇，由實驗數據所推估約有 50 % CO 及 50 % CO₂ 進行氫化反應，因此如同此實驗之第二組數據，由於觸媒並不傾向進行一氧化碳氫化反應，因此二氧化碳濃度之降低使得整體甲醇產率及轉化率下降，也證實了在低壓條件下進行二氧化碳產甲醇時，並不需要先將二氧化碳還原成一氧化碳，直接進行二氧化碳氫化反應才是正確且有效率之方式。

在 2.2.4.小節中，本論文介紹了在文獻中提及之模擬一氧化碳氫化反應與二氧

化碳氫化反應之結果，並以一氧化碳氫化產甲醇反應式與二氧化碳氫化產甲醇反應式分析了壓力對於反應之影響，由本論文中之反應條件常壓低溫下，對於二氧化碳氫化產甲醇反應是較有可能發生的（其反應式為 4 mole 反應物生成 2 mole 產物），而一氧化碳氫化產甲醇反應由於其反應式須以更高壓力下去驅使反應發生（其反應式為 3 mole 反應物生成 1 mole 產物），因此對於常壓下進行一氧化碳氫化反應與二氧化碳氫化反應之比較來說，反應壓力是較有利於二氧化碳氫化反應發生。

此外，在氫氣之濃度上，本研究所使用之流量比例為 $(\text{CO} + \text{CO}_2) : \text{H}_2 = 1 : 4$ ，因此由反應式之係數比例來說，二氧化碳氫化產甲醇（1 mole CO_2 與 3 mole H_2 反應）在氫氣濃度高時是有利於反應發生的，而一氧化碳氫化產甲醇（1 mole CO 與 2 mole H_2 反應）則是不利於在氫氣濃度高時發生，因此在本研究此流量比例為 $(\text{CO} + \text{CO}_2) : \text{H}_2 = 1 : 4$ 反應條件下，是有利於二氧化碳氫化產甲醇發生，而非一氧化碳氫化產甲醇。

最後，在本論文中所有修飾之銅鋅觸媒以及 h-BN 之疏水性觸媒皆在鍛燒溫度 350 °C 下鍛燒三小時，並且以 350 °C 進行還原前處理活化一小時，在進行氫化反應之測試，而由本論文 4.1 節中之 XRD 圖分析都可看出本論文之銅鋅觸媒在還原活化與反應後皆有 crystallite size 偏大之 Cu 金屬之特徵峰出現，顯示本研究之銅鋅觸媒在反應完成後會有活性金屬銅團聚之現象，此現象有可能會使得整體觸媒銅在表面之分散程度下降，進而影響到二氧化碳及一氧化碳氫化之活性，因此也有可能造成最終一氧化碳反應活性低落之結果。

由於在二氧化碳產甲醇之反應機制直到今日仍有許多爭議，許多不同之理論在文獻中被提及，同時反應機制也被指出與使用之觸媒習習相關，在本研究中，主要以商用常見之 Cu/ZnO 作為活性位點，而由實驗作證銅鋅觸媒在常壓環境下主要以二氧化碳氫化反應生成甲醇，並且一氧化碳氫化反應與二氧化碳氫化反應之反應機制大不相同，因此在低壓環境下以一階段反應器進行二氧化碳直接氫化產甲醇才是有效率且正確之反應途徑。

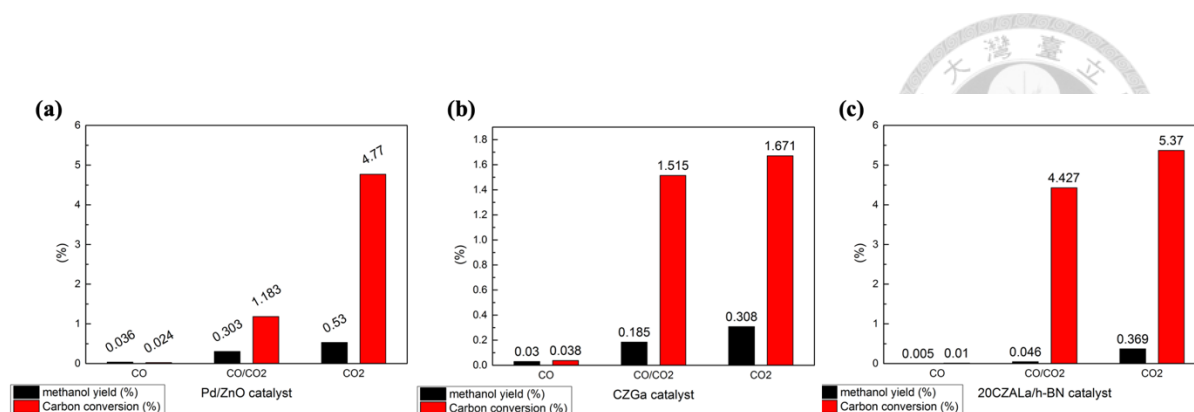


Figure 5-15. CO, CO/CO₂, CO₂ hydrogenation for (a) Pd/ZnO; (b) CZGa; (c) 20CZALa/hBN. (CO: 10 mL/min CO; CO/CO₂: 5 mL/min CO and 5 mL/min CO₂; CO₂: 10 mL/min CO₂)

5.4. 壓力、流速、氫氣濃度對氫化反應之影響

在 5.3 提及二氧化碳氫化反應與一氧化碳氫化反應有著不同之反應機制，而在常壓條件下一氧化碳氫化反應幾乎不會發生，因此本研究欲以壓力、流速、氫氣進料濃度探討對於兩個不同氫化反應之影響，其中壓力是最重要之因素，由於本實驗宗旨為在低壓下進行二氧化碳氫化反應產甲醇，並期待能達到與現行商業相同水平之甲醇產率，但由於在常壓下表現最佳之觸媒 3Mg-CZGa 觸媒僅能達到約 0.6 %之甲醇產率，因此吾人決定加壓反應至 0 – 4 bar，來比較在低壓環境下本研究之觸媒與商用觸媒之表現，提供更客觀上之評估。

總氣體流速

總體積流速在填充床觸媒反應中扮演著影響反應之滯留時間角色，而滯留時間與觸媒接觸反應氣體相關，若觸媒無法與反應氣有良好之接觸時間，會使得整體反應效率降低。本研究以 CZGa 作為觸媒進行了總氣體流速之變因比較，以研究在二氧化碳氫化反應與一氧化碳氫化反應中總氣體流速之影響。

由 Figure 5-16、Figure 5-17 之反應比較圖可以發現，當總氣體流速上升時，二

氧化碳轉化率與一氧化碳轉化率皆有下降之趨勢，由於氣體流速上升時，會使得反應在觸媒床之滯留時間減少，使得整體觸媒反應之接觸時間下降，對於反應效率會下降，由此可知總氣體流速與轉化率呈現負相關。而對於甲醇選擇率上，可以看出無論在二氧化碳氫化反應或是一氧化碳氫化反應上總氣體流速並沒有顯著影響，由於氣體流速僅影響滯留時間，並沒有對反應式造成任何之係數上之影響，因此甲醇選擇率上沒有影響是合理的。而以最終甲醇產率來看，其實總氣體流速並沒有對甲醇產率有顯著之影響，雖然其會對轉化率有些許之影響，但整體上仍沒有太大差異，因此本研究以總氣體流速 50 mL/min 進行反應之測試是合理的。

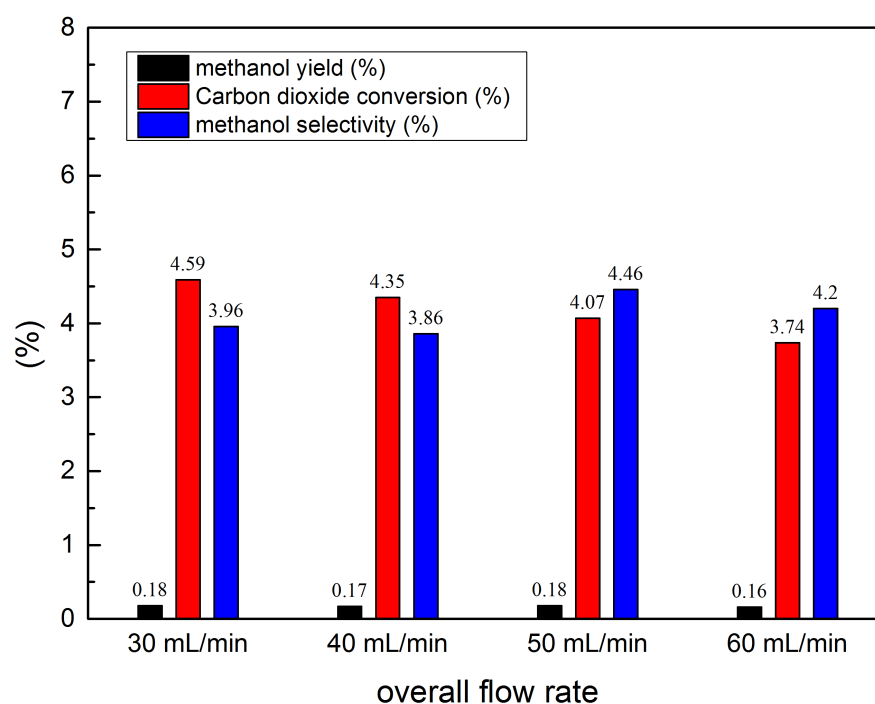


Figure 5-16. Catalytic performances with different overall flow rate for CO₂ hydrogenation

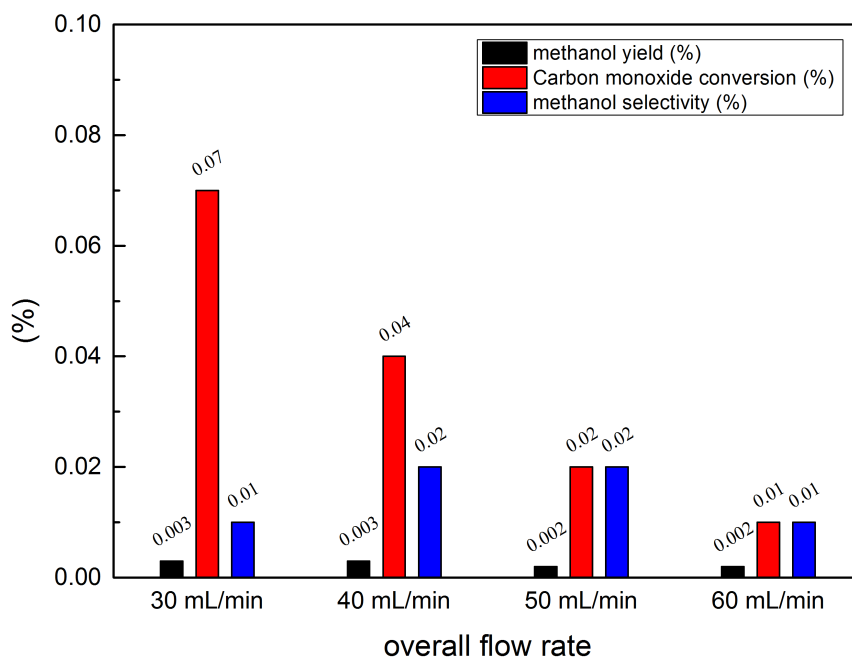


Figure 5-17. Catalytic performances with different overall flow rate for CO hydrogenation.

氫氣進料濃度

在本研究中之反應為二氧化碳與一氧化碳之氫化反應，而氫化反應往往與氫氣之進料濃度有很大之關係，因此本研究以固定之總氣體流速 50 mL/min、不同之氫氣進料濃度對二氧化碳氫化反應與一氧化碳氫化反應進行變因分析，以探討氫氣進料濃度對於整體反應之影響。

由 Figure 5-18 之實驗結果可看出，在二氧化碳氫化反應上，隨著氫氣進料濃度上升會使得整體反應之二氧化碳轉化率與甲醇選擇率上升，同時使得整體甲醇產率隨之提升，這效應可由化學反應式來解釋，由反應式(2.1)、(2.2)可觀察出二氧化碳氫化產甲醇之 $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ 之係數比為 1 : 3，而副反應逆水合氣反應之 $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ 之係數比為 1 : 1，因此當氫氣進料濃度上升時，會使得反應趨向進行二氧化碳氫化產甲醇反應，因此對於整體反應之甲醇選擇率上升，同時氫氣進料濃度之

上升也使得整體反應速率提升，使得二氧化碳轉化率隨之提升，由此可發現，氫氣進料濃度對於甲醇之生成扮演著重要之角色。

而對於一氧化碳氫化反應上，從實驗數據可以發現當氫氣濃度上升時會使得整體甲醇選擇率下降、一氧化碳轉化率也隨之下降，對於整體甲醇產率來說是負面效應。同樣以化學反應式來解釋，由反應式(2.4)可發現一氧化碳氫化產甲醇之反應式 $\text{CO}:\text{H}_2$ 之係數比為 1:2，因此在氫氣進料濃度上升後會使得整體甲醇選擇率下降，較不利於甲醇之生成。此外，一氧化碳氫化產甲醇反應，往往會伴隨反應式(5.1)之甲烷副反應⁶⁰，而由反應式可以發現其 $\text{CO}:\text{H}_2$ 之係數比為 1:3，因此也解釋了在氫氣進料濃度上升時因反應趨向產生甲烷，使得整體甲醇產率之下降。

氫氣進料濃度之上升有利於二氧化碳氫化產甲醇之進行，不利於一氧化碳氫化產甲醇之進行，因此在不同之進料氣體應選擇不同之氫氣濃度以促使甲醇之生成，然而，由於氫氣在工業上屬於非常珍貴之能源，因此需在甲醇產率與氫氣濃度進行成本上之平衡，正常來說工業上仍以 $\text{CO}_2:\text{H}_2$ 之進料莫耳數比為 1:3 至 1:4 進行二氧化碳氫化產甲醇之反應，因此本研究主要以 $\text{CO}_2:\text{H}_2$ 之進料莫耳數比為 1:4 進行觸媒之測試。

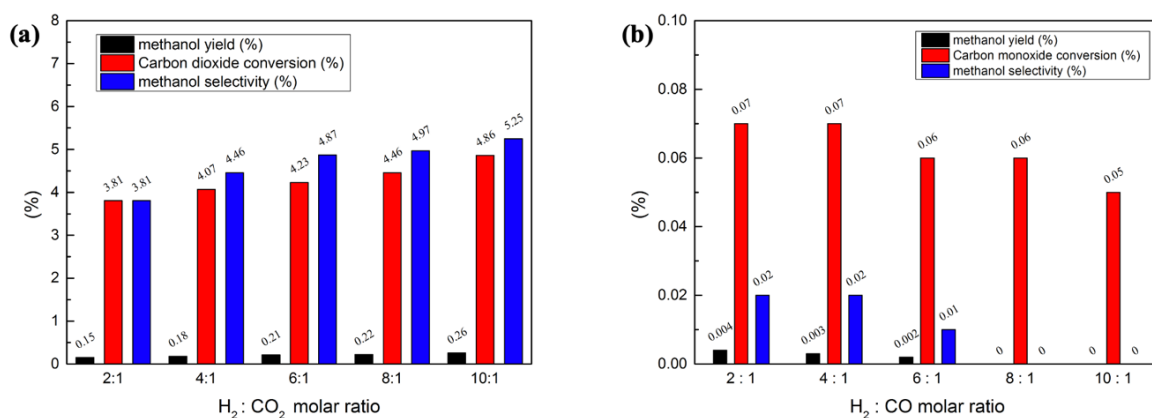
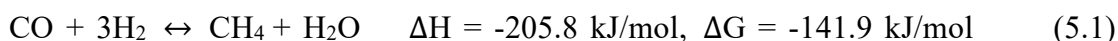


Figure 5-18. Catalytic performances with different H_2 concentration. (a) CO_2 hydrogenation; (b) CO hydrogenation

壓力



在二氧化碳氫化產甲醇之反應中，須以高壓驅使反應發生，因此在工業上主要在 30–50 bar 進行，而本研究期望以較低壓之環境進行反應，因此首先以常壓環境下進行觸媒測試，但反應結果顯示常壓之觸媒效果仍過於低落，因此吾人以加壓反應至 0–4 bar 進行觸媒測試，並探討壓力對於本研究中之觸媒表現影響，同時比較一氧化碳氫化反應與二氧化碳氫化反應對於壓力變因之效應。

本研究挑選在常壓下甲醇產率較為突出之觸媒進行高壓反應之測試，以下為觸媒之種類：Commercial CZA、CZA、CZGa、CZZr、3Mg-CZGa、20CZA/hBN、20CZALa/hBN、Pd/ZnO，共八種觸媒在 230 °C 下進行高壓測試，每種觸媒分別進行二氧化碳氫化反應與一氧化碳氫化反應。首先在 Figure 5-19 以二氧化碳氫化反應分析，可看出壓力對於甲醇選擇率上有著顯著之提升，對於不同觸媒而言甲醇選擇率上升之程度不同。Pd/ZnO 觸媒在 4 bar 下能達到最高 50 %之甲醇選擇率，由於 PdZn alloy 本就是具備高甲醇選擇率之活性金屬，因此在相對低壓下即能達到相當高之甲醇選擇率。3Mg-CZGa 在 4 bar 下能達到約 35 %之甲醇選擇率，而 CZA、CZGa、CZZr 三種觸媒僅能達到約 10 %之甲醇選擇率，可知透過 3 mol% Mg 混摻於 CZGa 觸媒後，對於甲醇選擇率上有顯著之提升，在相對低壓環境下就有非常顯著之差異。而兩種疏水性觸媒 20CZA/hBN、20CZALa/hBN 其在 4 bar 下分別能達到約 37 %、26 %之甲醇選擇率，遠高於傳統以共沈澱法合成之銅鋅觸媒（如 CZA、CZGa、CZZr 三種觸媒），可證實疏水性觸媒因為表面上具備良好之疏水性，能在二氧化碳氫化反應過程中將水氣快速排除於觸媒表面上，除了避免活性位點被水氣毒化外，也促使甲醇之生成，以本研究之相對低壓下能達到相對高之甲醇選擇率可證實之。而 La 金屬之加入使得觸媒表面鹼基之提升，並與 CuO 反應生成之 LaCuO_x，提升 CuO 與 ZnO 之金屬與觸媒載體相互作用力，特殊之表面化學態使得整體甲醇選擇率上升。最後與 Commercial CZA 相比，Commercial CZA 之甲醇選擇率其對於壓力之效應不太明顯，本研究之七種觸媒

在相對低壓環境下皆表現出遠高於 Commercial CZA 之甲醇選擇率，顯示本研究觸媒之潛力。

而 Figure 5-20 對於一氧化碳氫化反應上，加壓能促使本身在常壓環境下不易發生之一氧化碳氫化反應開始反應，並且由於反應式之熱力學性質，加壓後反應傾向於生成甲醇，因此使得整體產物幾乎為甲醇而非副產物甲烷，然而對於疏水性觸媒而言，20CZA/hBN、20CZALa/hBN 其仍展現出較低落之甲醇選擇率，推斷疏水性觸媒因為具備高度疏水性，反而促使甲烷之生成，對於一氧化碳氫化產甲醇是不利的。

整體而言，甲醇選擇率能在有加壓之環境下大幅度之提升，3Mg-CZGa 能將甲醇選擇率由 12 % 提升至 35 %，20CZALa/hBN 能將甲醇選擇率由 10 % 提升至 25 %，可見壓力對於二氧化碳氫化反應之重要性，而比較一氧化碳與二氧化碳氫化反應可得知，一氧化碳氫化反應對於壓力之影響較顯著，而二氧化碳氫化反應因為逆水合氣之影響仍會產生大量之一氧化碳。

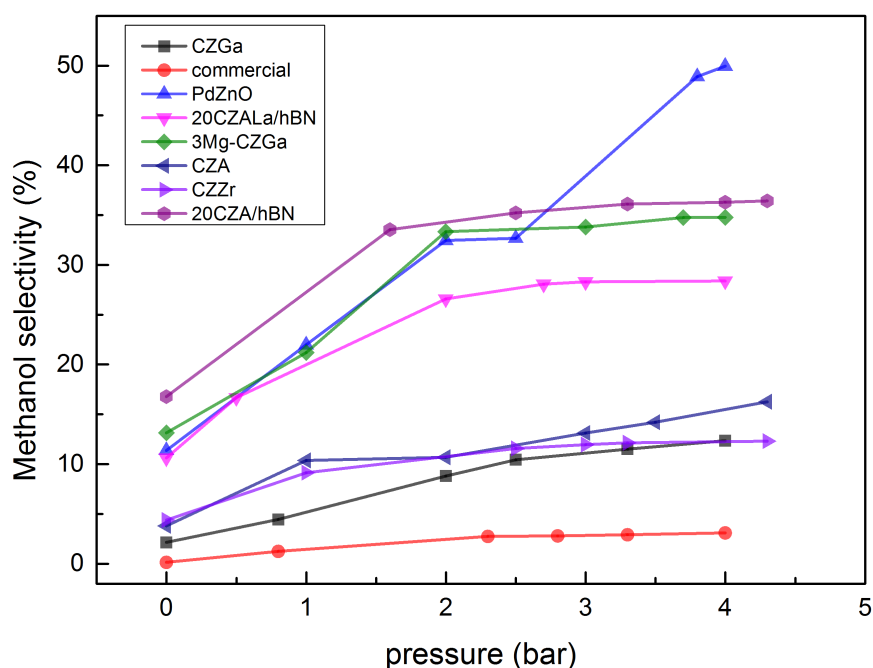


Figure 5-19. Methanol selectivity between different catalysts for CO₂ hydrogenation under 0 - 4 bar, 230 °C

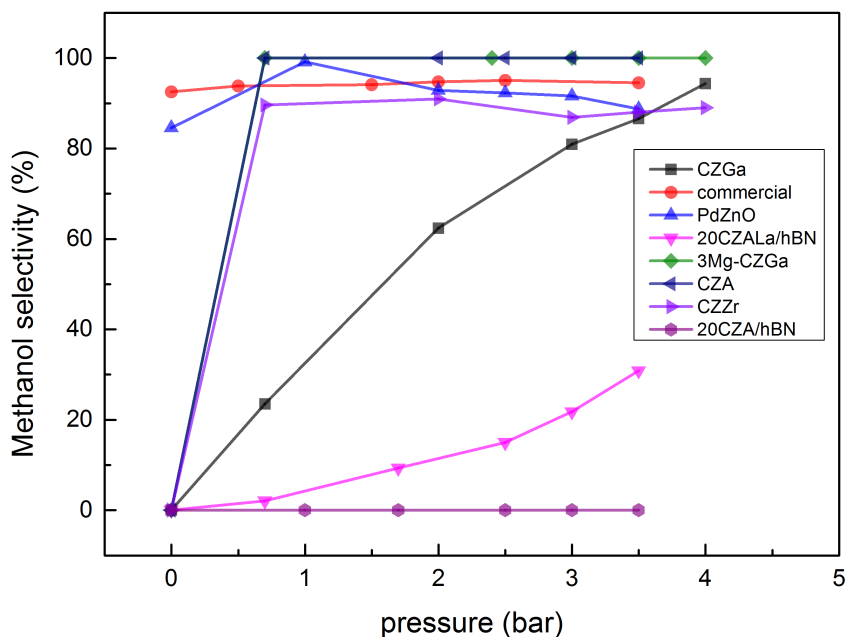


Figure 5-20. Methanol selectivity between different catalysts for CO hydrogenation under 0 - 4 bar, 230 °C

在 Figure 5-21 中，對於二氧化碳轉化率上，二氧化碳氫化反應仍隨著壓力升高而上升，其中以 Commercial CZA 在 4 bar 表現出最佳之二氧化碳轉化率 12%，而 3Mg-CZGa 中展現出第二高之二氧化碳轉化率 6%，與銅鋅觸媒（如 CZA、CZGa、CZZr 三種觸媒）相比有顯著之提升，可證實混摻 3 mol% Mg 可有效提升二氧化碳轉化率，在低壓環境下顯示出更高之觸媒效率。而 CZA、CZGa、CZZr 三種觸媒顯示出相似之二氧化碳轉化率，由於三種觸媒僅僅為促進劑之差異，即使有壓力之提升對三者二氧化碳轉化率差異並沒有提高，皆處於 2.5–3.0% 之間。而疏水性觸媒 20CZA/hBN、20CZAla/hBN 則表現出最差之二氧化碳轉化率，由於 h-BN 載體之低比表面積與少量活性金屬導致低鹼性吸附位點，使得整體二氧化碳轉化率僅約 1–2%。

在 Figure 5-22 中對於一氧化碳氫化反應上，壓力升高對於轉化率仍有正向之幫助，但是整體來看所有觸媒對於一氧化碳氫化反應之效率仍是較差，最高的 Commercial CZA 在 4 bar 下僅約 0.3% 之一氧化碳轉化率，顯示出即使在有壓力

驅使反應下，觸媒在低壓環境仍然不傾向進行一氧化碳氫化反應。此外，由一氧化碳氫化反應與二氧化碳氫化反應相比較可發現，兩者之反應活性並沒有直接之關聯性，一個觸媒對於二氧化碳氫化反應活性高，並不同時反應在一氧化碳氫化反應活性，如 3Mg-CZGa 在二氧化碳氫化反應能達到 6 %之轉化率，但在一氧化碳氫化反應僅為 0.1 %，可知兩反應為截然不同之反應途徑，對於甲醇之生成來說仍以二氧化碳氫化反應進行是較佳選擇。

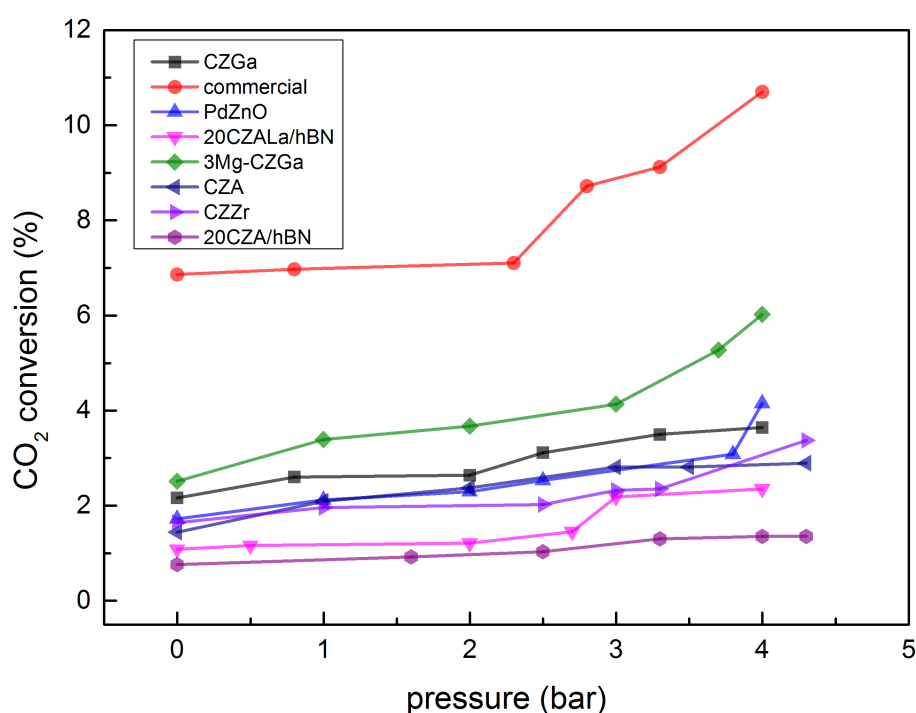


Figure 5-21. CO₂ conversion between different catalysts for CO₂ hydrogenation under 0 – 4 bar, 230 °C

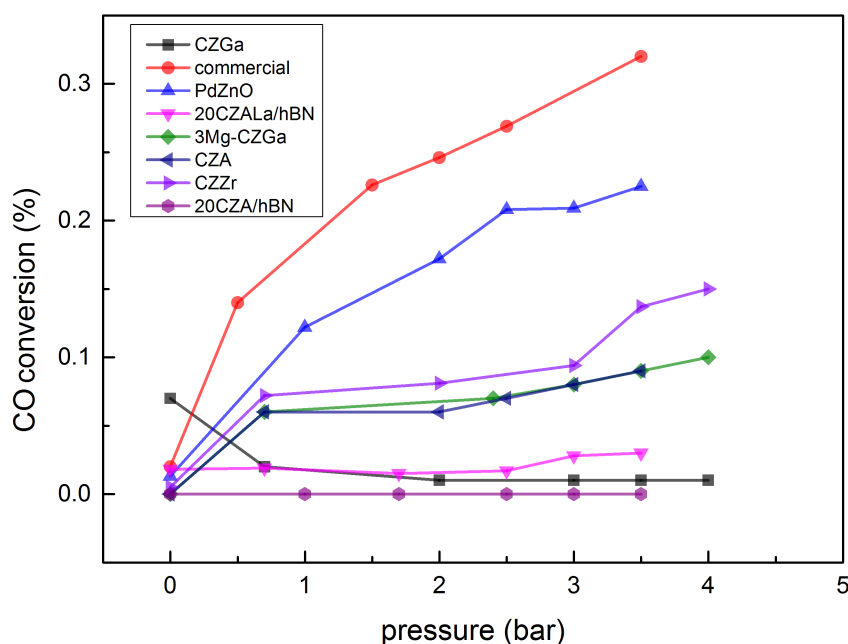


Figure 5-22. CO conversion between different catalysts for CO hydrogenation under 0 – 4 bar, 230 °C

最後以甲醇產率來作為最終討論依據，在 Figure 5-23 之二氧化碳氫化反應上可發現 3Mg-CZGa 在 4 bar 之壓力下能達到 2.1 %之甲醇產率，其產率為在常壓下反應 0.6 %之 3.5 倍，可知壓力對於甲醇產率之重要性，同時在相同壓力下 3Mg-CZGa 能達到與使用貴金屬作為活性位點之 Pd/ZnO 相當之甲醇產率，可證明 3Mg-CZGa 之觸媒效果是相同顯著的。而疏水性觸媒 20CZALa/hBN 展現第三高之甲醇產率 0.67 %，顯示疏水性觸媒在低壓環境下對於甲醇之產率與其他觸媒相比仍有效提升，而三種以共沈澱合成之觸媒 CZA、CZGa、CZZr 整體來說沒有太大差異之甲醇產率，約為 0.41 – 0.47 %，最後 Commercial CZA 在低壓反應下僅能達到約 0.33 %之甲醇產率，其在本研究八種觸媒中為最低之甲醇產率，顯示本研究之觸媒有超越商用觸媒之觸媒效果。

此外，由於在 h-BN 觸媒合成上必須以 20 wt%作為最終觸媒合成之金屬總含浸量，而使得 h-BN 觸媒與修飾後之銅鋅觸媒在相同觸媒重量下所含有之活性金屬銅之比重有很大之差異，因此也造成了最終在甲醇產率上兩者間有著些差異。

但在 h-BN 觸媒上無論是 20 wt% CZA/hBN、20 wt% CZALa/hBN 皆顯示出在 0–4 bar 的壓力下都有高於銅鋅觸媒之甲醇選擇率（如 Figure 5-19），因此可證實 h-BN 與活性金屬結合後之疏水性觸媒確實能展現趕走水氣之功效，並有效提升觸媒之甲醇選擇率，也證實了本論文在 h-BN 之研究發想正確性。

而在 Figure 5-24 之一氧化碳氫化反應上，所有觸媒皆顯示低於 0.2 % 之甲醇產率，顯示在低壓環境下觸媒仍無法利用一氧化碳氫化生成甲醇，也證實了在低壓環境下以二氧化碳還原為甲醇之製程中，仍以二氧化碳直接氫化產甲醇為較佳之選擇，一氧化碳氫化之活性遠低於二氧化碳氫化之活性。

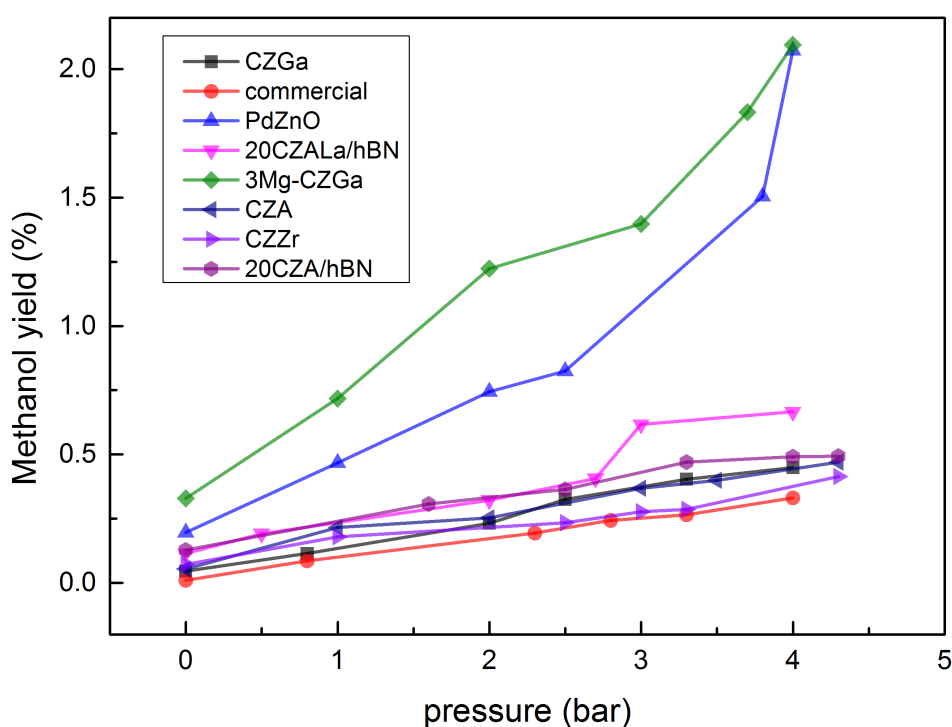


Figure 5-23. Methanol yield between different catalysts for CO₂ hydrogenation under 0 – 4 bar, 230 °C

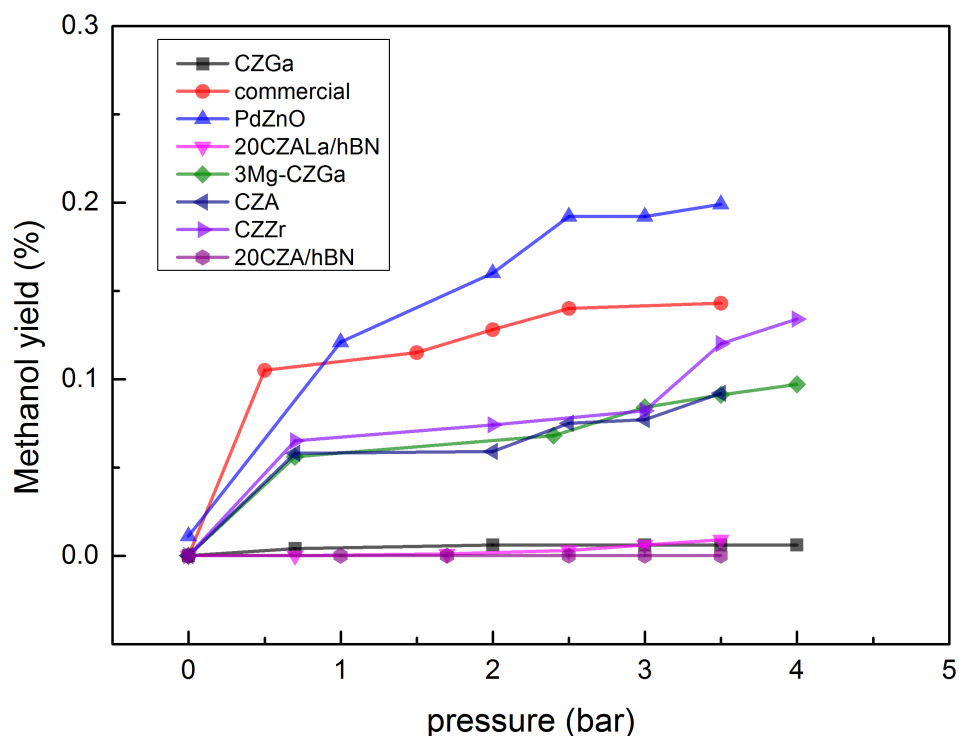


Figure 5-24. Methanol yield between different catalysts for CO hydrogenation under 0 – 4 bar, 230 °C

小結

Figure 5-25 中之 3D 整理圖中表示 3Mg-CZGa、Pd/ZnO、20CZALa/hBN、20CZA/hBN、CZA、CZZr、CZGa、commercial CZA 在 4 bar 及 230 °C 下之甲醇選擇率、甲醇產率及二氧化碳轉化率。由圖中可得知，本研究中 3Mg-CZGa 觸媒表現出最佳之 2.10 % 甲醇產率，並維持高甲醇選擇率及二氧化碳轉化率。疏水性 hBN 觸媒（20CZALa/hBN、20CZA/hBN）則達到約 0.6 % 之甲醇產率，並表現出高甲醇選擇率及低二氧化碳轉化率。修飾之銅鋅觸媒（CZA、CZGa、CZZr）則達到約為 0.4 – 0.5 % 之甲醇產率，其甲醇選擇率低於 hBN 疏水性觸媒但表現出較佳之二氧化碳轉化率。商用觸媒（commercial CZA）僅有 0.26 % 之甲醇產率，其雖然表現出最佳之二氧化碳轉化率，但最差之甲醇選擇率導致了甲醇產率之低

落。由 Figure 5-25 中表現出了甲醇選擇率、二氧化碳轉化率、甲醇產率之相關性，若要達到最佳之甲醇產率，觸媒必須同時具備高二氧化碳轉化率及高甲醇選擇率之特性，在本研究中，3Mg-CZGa 觸媒便是最符合此特性之二氧化碳氫化產甲醇之觸媒。

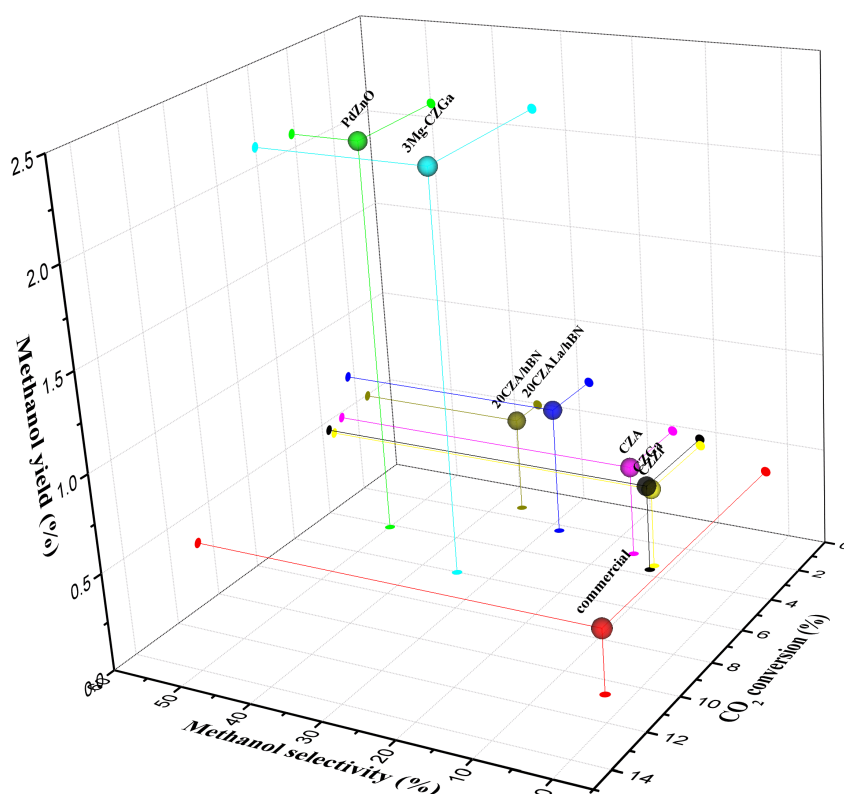


Figure 5-25. The 3D pattern of methanol yield, CO₂ conversion and methanol selectivity between different catalysts



5.5. 文獻比較

下表為文獻中二氧化碳氫化產甲醇之觸媒效率與本研究之觸媒之比較表，由表中列出本研究之觸媒 3Mg-CZGa、CZGa、20CZALa/hBN、Commercial CZA 之反應壓力、反應溫度、GHSV 與最終計算之甲醇 STY。與文獻數據相比，可發現 3Mg-CZGa 觸媒在 4 bar 之低壓反應下便可達到 164 mg methanol/g_{cat} h 之甲醇 STY，其值甚至高於文獻中以 20 – 50 bar 下反應之 STY，可證實 3Mg-CZGa 確實擁有相當優秀之二氧化碳氫化產甲醇之催化能力，而 20CZALa/hBN 雖然 STY 僅為 3Mg-CZGa 之 1/3 倍，但仍展現出一定水平之甲醇產率，也證實疏水性觸媒為有發展潛力之觸媒。

Table 5-7. Summary of catalytic performances in this study and literatures

Catalyst	Temperature (°C)	Pressure (bar)	GHSV (h ⁻¹)	STY of methanol (mg methanol/g _{cat} · h)	References
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	206	20	6000	180	61
Cu/ZnO/ZrO ₂	240	30	3600	100	62
Cu/SiO ₂	230	25	4000	9	63
Cu/ZrO ₂	230	25	4000	54	63
In ₂ O ₃	330	40	15000	118	64
NiGa/SiO ₂	200	1	6000	100	65
LaMnZnCuO	270	50	3800	100	66
20CZALa/hBN	230	4	3156	53	This work
3Mg-CZGa	230	4	3156	164	This work
CZGa	230	4	3156	35	This work
Commercial CZA	230	4	3156	26	This work

第6章 結論



本研究針對二氧化碳氫化產甲醇之反應之現行工業問題進行了探討，分別對於銅鋅商用觸媒之修飾與一階段反應器及兩階段反應器之比較進行了研究。首先對於銅鋅觸媒之修飾，本研究探討不同促進劑、銅鋅金屬莫耳比率之觸媒效率比較，並得出使用 Ga_2O_3 合成金屬莫耳比率 $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Ga} = 6 : 3 : 1$ 之 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 能有效提升甲醇選擇率，並使用 3 mol% Mg 混摻於 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 以提升觸媒表面鹼性力，以有效提升二氧化碳轉化率，在 4 bar 及 230 °C 下達到 2.1 % 之甲醇產率。此外，本研究以 h-BN 作為疏水性載體以含浸法合成負載銅鋅活性位點之 CZA/h-BN 觸媒，並透過總金屬含浸量、促進劑之優化，使得 20CZALa/h-BN 觸媒在 4 bar 及 230 °C 能達到 0.67 % 之甲醇產率，而疏水性觸媒也展現出高達 37 % 之甲醇選擇率，顯示疏水性表面有利於甲醇之生成。於觸媒鑑定上，藉由 XRD、SEM、EDS、XPS、 H_2 -TPR、 CO_2 -TPD、接觸角等儀器對合成之觸媒進行性質分析。對於一階段反應器及兩階段反應器上，本研究以相同觸媒比較兩反應器之優劣，並得出在低壓或常壓環境下觸媒傾向以二氧化碳氫化反應生成甲醇，因此一階段反應器之效率遠高於使用兩階段反應器，並且透過加壓反應之二氧化碳氫化與一氧化碳氫化反應，證實在 0 – 4 bar 低壓環境下甲醇生成以二氧化碳氫化反應為主，也同時間接證實了一氧化碳與二氧化碳氫化反應為兩種不同反應機制，兩者在相同之觸媒反應下並沒有直接之關聯性。最後，經過甲醇 STY 之計算 3Mg-CZGa 觸媒在 4 bar 之低壓反應下便可達到 164 mg methanol/g_{cat}h 之效率，是商用觸媒之 6 倍效率，顯示本研究中之觸媒展現了極高之商業化潛力。二氧化碳氫化反應產甲醇是目前工業上極具潛力發展之氫能後續利用與碳處理之程序，而本研究對於不同反應器與一氧化碳、二氧化碳氫化反應上之測試對於了解甲醇之製程有更清楚之解釋，也期盼未來對於氫能轉換為甲醇之工業能持續發展，對能源利用上有實質之幫助。

個人小傳



吳俊毅，透過研究所考試入學錄取國立臺灣大學化學工程學系研究所，並於 2020 年加入由吳紀聖教授主持之觸媒化學實驗室。研究所期間主要進行二氧化碳氫化產甲醇之研究。同時與吳紀聖教授、雷敏宏教授合作開發以六方氮化硼為載體之新型疏水性觸媒以應用於二氧化碳氫化產甲醇反應。儘管在學期間遭逢全國三級警戒之疫情，仍然在實驗室學習到許多觸媒領域之知識，也在兩年期間協助實驗室架設完備二氧化碳氫化產甲醇之一階段反應器與兩階段反應器，並成功設置高壓裝置以進行高壓反應。最後並與吳紀聖教授合作成功申請科技部計畫「發展疏水性觸媒在中低壓下 CO₂ 氫化生產甲醇」，科技部計畫編號：111-2221-E-002-016-，就讀期間曾參與台灣化工學會海報競賽、台灣觸媒年會海報競賽。

References



1. Houghton, J., Global warming. *Reports on progress in physics* **2005**, 68 (6), 1343.
2. Meunier, N.; Chauvy, R.; Mouhoubi, S.; Thomas, D.; De Weireld, G., Alternative production of methanol from industrial CO₂. *Renewable energy* **2020**, 146, 1192-1203.
3. Räuchle, K.; Plass, L.; Wernicke, H. J.; Bertau, M., Methanol for renewable energy storage and utilization. *Energy Technology* **2016**, 4 (1), 193-200.
4. Olah, G. A., Towards oil independence through renewable methanol chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (1), 104-107.
5. Simon Araya, S.; Liso, V.; Cui, X.; Li, N.; Zhu, J.; Sahlin, S. L.; Jensen, S. H.; Nielsen, M. P.; Kær, S. K., A review of the methanol economy: the fuel cell route. *Energies* **2020**, 13 (3), 596.
6. Bozzano, G.; Manenti, F., Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progress in Energy and Combustion Science* **2016**, 56, 71-105.
7. Jadhav, S. G.; Vaidya, P. D.; Bhanage, B. M.; Joshi, J. B., Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. *Chemical Engineering Research and Design* **2014**, 92 (11), 2557-2567.
8. Pastor-Pérez, L.; Baibars, F.; Le Sache, E.; Arellano-Garcia, H.; Gu, S.; Reina, T. R., CO₂ valorisation via reverse water-gas shift reaction using advanced Cs doped Fe-Cu/Al₂O₃ catalysts. *Journal of CO₂ utilization* **2017**, 21, 423-428.
9. Samimi, F.; Karimipourfard, D.; Rahimpour, M. R., Green methanol synthesis process from carbon dioxide via reverse water gas shift reaction in a membrane reactor. *Chemical Engineering Research and Design* **2018**, 140, 44-67.
10. Joo, O.-S.; Jung, K.-D.; Moon, I.; Rozovskii, A. Y.; Lin, G. I.; Han, S.-H.; Uhm, S.-J., Carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift reaction (the CAMERE process). *Industrial & engineering chemistry research* **1999**, 38 (5), 1808-1812.
11. Cui, X.; Kær, S. K., Thermodynamic analyses of a moderate-temperature process of carbon dioxide hydrogenation to methanol via reverse water–gas shift with in situ water removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019**, 58 (24), 10559-10569.
12. Grabow, L.; Mavrikakis, M., Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO₂ and CO hydrogenation. *Acs Catalysis* **2011**, 1 (4), 365-384.
13. Olah, G. A., Beyond oil and gas: the methanol economy. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44 (18), 2636-2639.

14. Alvarado, M., The changing face of the global methanol industry. *IHS Chemical Bulletin* **2016**, 3, 10-11.
15. Behrens, M.; Schlögl, R., How to prepare a good Cu/ZnO catalyst or the role of solid state chemistry for the synthesis of nanostructured catalysts. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, 639 (15), 2683-2695.
16. Yang, X.; Meng, Q.; Ding, G.; Wang, Y.; Chen, H.; lei Zhu, Y.; Li, Y. W., Construction of novel Cu/ZnO-Al₂O₃ composites for furfural hydrogenation: The role of Al components. *Applied Catalysis A: General* **2018**, 561, 78-86.
17. Narkhede, N.; Zheng, H.; Zhang, H.; Zhang, G.; Li, Z., Group 13 metal doped Cu/ZnO catalysts from phase pure precursors via an isomorphous substitution route: mechanistic insights into promotional effects for syngas hydrogenation to methanol. *Catalysis Science & Technology* **2020**, 10 (21), 7386-7398.
18. Arena, F.; Mezzatesta, G.; Zafarana, G.; Trunfio, G.; Frusteri, F.; Spadaro, L., Effects of oxide carriers on surface functionality and process performance of the Cu-ZnO system in the synthesis of methanol via CO₂ hydrogenation. *Journal of catalysis* **2013**, 300, 141-151.
19. Toyir, J.; Miloua, R.; Elkadri, N.; Nawdali, M.; Toufik, H.; Miloua, F.; Saito, M., Sustainable process for the production of methanol from CO₂ and H₂ using Cu/ZnO-based multicomponent catalyst. *Physics Procedia* **2009**, 2 (3), 1075-1079.
20. Ma, J.; Sun, N.; Zhang, X.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y., A short review of catalysis for CO₂ conversion. *Catalysis Today* **2009**, 148 (3-4), 221-231.
21. Bonura, G.; Cordaro, M.; Cannilla, C.; Arena, F.; Frusteri, F., The changing nature of the active site of Cu-Zn-Zr catalysts for the CO₂ hydrogenation reaction to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 152, 152-161.
22. Kourtelesis, M.; Kousi, K.; Kondarides, D. I., CO₂ hydrogenation to methanol over La₂O₃-promoted CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts: a kinetic and mechanistic study. *Catalysts* **2020**, 10 (2), 183.
23. Galván, C. Á.; Schumann, J.; Behrens, M.; Fierro, J. L. G.; Schlögl, R.; Frei, E., Reverse water-gas shift reaction at the Cu/ZnO interface: influence of the Cu/Zn ratio on structure-activity correlations. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, 195, 104-111.
24. Sun, J.; Wan, S.; Wang, F.; Lin, J.; Wang, Y., Selective synthesis of methanol and higher alcohols over Cs/Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, 54 (32), 7841-7851.
25. Tew, M. W.; Emerich, H.; van Bokhoven, J. A., Formation and characterization of PdZn alloy: a very selective catalyst for alkyne semihydrogenation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115 (17), 8457-8465.
26. Bahruji, H.; Bowker, M.; Hutchings, G.; Dimitratos, N.; Wells, P.;

- Gibson, E.; Jones, W.; Brookes, C.; Morgan, D.; Lalev, G., Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of catalysis* **2016**, *343*, 133-146.
27. Díez-Ramírez, J.; Valverde, J.; Sánchez, P.; Dorado, F., CO₂ hydrogenation to methanol at atmospheric pressure: influence of the preparation method of Pd/ZnO catalysts. *Catalysis Letters* **2016**, *146* (2), 373-382.
28. Kattel, S.; Liu, P.; Chen, J. G., Tuning selectivity of CO₂ hydrogenation reactions at the metal/oxide interface. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (29), 9739-9754.
29. Goodman, E. D.; Schwalbe, J. A.; Cargnello, M., Mechanistic understanding and the rational design of sinter-resistant heterogeneous catalysts. *ACS Catalysis* **2017**, *7* (10), 7156-7173.
30. Mutschler, R.; Moioli, E.; Luo, W.; Gallandat, N.; Züttel, A., CO₂ hydrogenation reaction over pristine Fe, Co, Ni, Cu and Al₂O₃ supported Ru: Comparison and determination of the activation energies. *Journal of catalysis* **2018**, *366*, 139-149.
31. Wang, L.; Liu, H.; Chen, Y.; Yang, S., Reverse wateregas shift reaction over co-precipitated CoCeO₂ catalysts: Effect of Co content on selectivity and carbon formation. *international journal of hydrogen energy* **2017**, *42* (3682), e3689.
32. Deng, L.; Ai, X.; Xie, F.; Zhou, G., Efficient Ni-based catalysts for low-temperature reverse water-gas shift (RWGS) reaction. *Chemistry—An Asian Journal* **2021**, *16* (8), 949-958.
33. Weng, Q.; Wang, X.; Wang, X.; Bando, Y.; Golberg, D., Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (14), 3989-4012.
34. Shi, L.; Wang, D.; Song, W.; Shao, D.; Zhang, W. P.; Lu, A. H., Edge-hydroxylated boron nitride for oxidative dehydrogenation of propane to propylene. *ChemCatChem* **2017**, *9* (10), 1788-1793.
35. Dong, J.; Fu, Q.; Li, H.; Xiao, J.; Yang, B.; Zhang, B.; Bai, Y.; Song, T.; Zhang, R.; Gao, L., Reaction-induced strong metal–support interactions between metals and inert boron nitride nanosheets. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (40), 17167-17174.
36. Chagoya, K. L.; Nash, D. J.; Jiang, T.; Le, D.; Alayoglu, S.; Idrees, K. B.; Zhang, X.; Farha, O. K.; Harper, J. K.; Rahman, T. S., Mechanically Enhanced Catalytic Reduction of Carbon Dioxide over Defect Hexagonal Boron Nitride. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2021**, *9* (6), 2447-2455.
37. Li, Z.; Wei, W.; Li, H.; Li, S.; Leng, L.; Zhang, M.; Horton, J. H.; Wang, D.; Sun, W.; Guo, C., Low-temperature synthesis of single palladium atoms supported on defective hexagonal boron nitride nanosheet for chemoselective

- hydrogenation of cinnamaldehyde. *ACS nano* **2021**, 15 (6), 10175-10184.
38. Previtali, D.; Longhi, M.; Galli, F.; Di Michele, A.; Manenti, F.; Signoretto, M.; Menegazzo, F.; Pirola, C., Low pressure conversion of CO₂ to methanol over Cu/Zn/Al catalysts. The effect of Mg, Ca and Sr as basic promoters. *Fuel* **2020**, 274, 117804.
39. Meshkini, F.; Taghizadeh, M.; Bahmani, M., Investigating the effect of metal oxide additives on the properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in methanol synthesis from syngas using factorial experimental design. *Fuel* **2010**, 89 (1), 170-175.
40. Raymond, P. S., *Introduction to analytical gas chromatography*. CRC press: 2017.
41. Khan, H.; Yerramilli, A. S.; D'Oliveira, A.; Alford, T. L.; Boffito, D. C.; Patience, G. S., Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2020**, 98 (6), 1255-1266.
42. Muniz, F. T. L.; Miranda, M. R.; Morilla dos Santos, C.; Sasaki, J. M., The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* **2016**, 72 (3), 385-390.
43. Mohammed, A.; Abdullah, A. In *Scanning electron microscopy (SEM): A review*, Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania, 2018; pp 7-9.
44. Russ, J. C., *Fundamentals of energy dispersive X-ray analysis: Butterworths monographs in materials*. Butterworth-Heinemann: 2013.
45. Naderi, M., Surface area: brunauer–emmett–teller (BET). In *Progress in filtration and separation*, Elsevier: 2015; pp 585-608.
46. Chastain, J.; King Jr, R. C., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. *Perkin-Elmer Corporation* **1992**, 40, 221.
47. Yuan, Y.; Lee, T. R., Contact angle and wetting properties. In *Surface science techniques*, Springer: 2013; pp 3-34.
48. Behrens, M.; Studt, F.; Kasatkin, I.; Köhl, S.; Hävecker, M.; Abild-Pedersen, F.; Zander, S.; Girgsdies, F.; Kurr, P.; Knief, B.-L., The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ industrial catalysts. *Science* **2012**, 336 (6083), 893-897.
49. Liu, J.; Zhao, Z.; Wang, J.; Xu, C.; Duan, A.; Jiang, G.; Yang, Q., The highly active catalysts of nanometric CeO₂-supported cobalt oxides for soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 84 (1-2), 185-195.
50. Pinilla, J.; Suelves, I.; Lázaro, M.; Moliner, R.; Palacios, J., Parametric study of the decomposition of methane using a NiCu/Al₂O₃ catalyst in a fluidized bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, 35 (18), 9801-9809.
51. Tripathi, K.; Singh, R.; Pant, K. K., Tailoring the Physicochemical Properties of

Mg Promoted Catalysts via One Pot Non-ionic Surfactant Assisted Co-precipitation Route for CO₂ Co-feeding Syngas to Methanol. *Topics in Catalysis* **2021**, 64 (5), 395-413.

52. Ladera, R.; Pérez-Alonso, F. J.; González-Carballo, J. M.; Ojeda, M.; Rojas, S.; Fierro, J. L. G., Catalytic valorization of CO₂ via methanol synthesis with Ga-promoted Cu–ZnO–ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 142, 241-248.

53. Gao, P.; Li, F.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Zhong, L.; Sun, Y., Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis A: General* **2013**, 468, 442-452.

54. Liu, Y.; Pollaor, S.; Wu, Y., Electrohydrodynamic processing of p-type transparent conducting oxides. *Journal of Nanomaterials* **2015**, 2015.

55. Zhang, B.; Chen, Y.; Li, J.; Pippel, E.; Yang, H.; Gao, Z.; Qin, Y., High efficiency Cu-ZnO hydrogenation catalyst: the tailoring of Cu-ZnO interface sites by molecular layer deposition. *ACS Catalysis* **2015**, 5 (9), 5567-5573.

56. Zhang, C.; Jiao, Y.; Kou, L.; Liao, T.; Du, A., Predicting multiple Dirac-cones and ultrahigh Fermi velocity in perovskite R₃ [combining macron] c phase LaCuO₃. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, 6 (23), 6132-6137.

57. dos Santos, R. G.; Alencar, A. C., Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, 45 (36), 18114-18132.

58. Li, H.; Tian, H.; Chen, S.; Sun, Z.; Liu, T.; Liu, R.; Assabumrungrat, S.; Saupsor, J.; Mu, R.; Pei, C., Sorption enhanced steam reforming of methanol for high-purity hydrogen production over Cu-MgO/Al₂O₃ bifunctional catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, 276, 119052.

59. Zhang, Y.; Zhong, L.; Wang, H.; Gao, P.; Li, X.; Xiao, S.; Ding, G.; Wei, W.; Sun, Y., Catalytic performance of spray-dried Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ catalysts for slurry methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Journal of CO₂ Utilization* **2016**, 15, 72-82.

60. Carapellucci, R.; Giordano, L., Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: a thermodynamic equilibrium analysis. *Journal of Power Sources* **2020**, 469, 228391.

61. Martin, O.; Martín, A. J.; Mondelli, C.; Mitchell, S.; Segawa, T. F.; Hauert, R.; Drouilly, C.; Curulla-Ferré, D.; Pérez-Ramírez, J., Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55 (21), 6261-6265.

62. Li, L.; Mao, D.; Yu, J.; Guo, X., Highly selective hydrogenation of CO₂ to

methanol over CuO–ZnO–ZrO₂ catalysts prepared by a surfactant-assisted co-precipitation method. *Journal of Power Sources* **2015**, 279, 394-404.

63. Larmier, K.; Liao, W. C.; Tada, S.; Lam, E.; Verel, R.; Bansode, A.; Urakawa, A.; Comas-Vives, A.; Copéret, C., CO₂-to-methanol hydrogenation on zirconia-supported copper nanoparticles: reaction intermediates and the role of the metal–support interface. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, 56 (9), 2318-2323.

64. Sun, K.; Fan, Z.; Ye, J.; Yan, J.; Ge, Q.; Li, Y.; He, W.; Yang, W.; Liu, C.-j., Hydrogenation of CO₂ to methanol over In₂O₃ catalyst. *Journal of CO₂ Utilization* **2015**, 12, 1-6.

65. Studt, F.; Sharafutdinov, I.; Abild-Pedersen, F.; Elkjær, C. F.; Hummelshøj, J. S.; Dahl, S.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K., Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol. *Nature chemistry* **2014**, 6 (4), 320-324.

66. Zhan, H.; Li, F.; Xin, C.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y., Performance of the La–Mn–Zn–Cu–O based perovskite precursors for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Catalysis Letters* **2015**, 145 (5), 1177-1185.