

國立臺灣大學理學院化學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Chemistry

College of Science

National Taiwan University

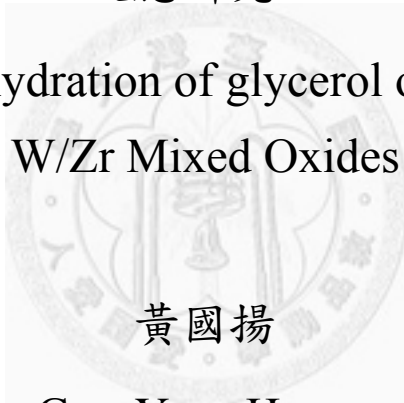
Master Thesis

SBA-15 負載鎢鋯金屬氧化物對甘油的氣相脫水

反應研究

Gas-phase dehydration of glycerol over Supported

W/Zr Mixed Oxides



黃國揚

Guo-Yang Huang

指導教授：鄭淑芬 博士

Advisor: Soofin Cheng, Ph.D.

中華民國 99 年 7 月

July, 2010

Abstract

Zirconia loaded with tungsten oxide (abbreviated as WZ) has been reported to be an efficient catalyst in dehydration of glycerol to form acrolein. In the present study, mesoporous SBA-15, which has very high surface area and a uniform hexagonal array of channel-shaped mesopores, was used as the support for preparing supported WZ catalyst (abbreviated as WZ/SBA-15) in order to increase the surface area of tungstated zirconia. Different methods for preparing the supported catalysts were compared. The catalysts prepared through supercritical ethanol were found to retain well ordered porous structure based on small angle X-ray diffraction. The acidities were examined by NH_3 -TPD and FT-IR, The gas-phase dehydration of glycerol in the presence of water was investigated at temperatures around 290 °C. Factors of catalyst preparation such as the weight ratios of tungsten and zirconium to SBA-15, the calcination temperature of the catalysts, and various silica supports in influencing the catalytic performances were examined.

Keyword: WO_3 , ZrO_2 , SBA-15, dehydration, glycerol, acrolein

中文摘要

介孔洞材料 SBA-15 具有高的比表面積，以及均勻的六方角柱規則孔洞，加上有良好的水熱穩定性，使得其成為良好的觸媒載體。故將低表面積的鎢銻氧化物負載於在 SBA-15 身上增加鎢銻氧化物的比表面積。本實驗是利用超臨界乙醇共沉澱法將鎢銻氧化物負載於 SBA-15 孔洞材料身上，利用超臨界流體的特性，讓鎢銻氧化物的分散性達到更好，來探討甘油脫水得到丙烯醛反應的反應活性。探討利用不同的氧化鎢和氧化銻以及 SBA-15 的三者比例、此複合材料的鍛燒溫度、以及酸量的多寡。利用超臨界乙醇共沉澱法製成的鎢銻氧化物複合材料，在低角度的 X 光繞射實驗得知，複合材料保有原本的 SBA-15 規則六角柱狀排列。而且從氮氣吸脫附實驗可以得到高表面積的觸媒材料。相較於直接含浸法，所合成的觸媒材料的混和金屬氧化物顆粒會阻塞且填滿介孔洞 SBA-15 的孔道。合成出的觸媒應用在固定床氣相甘油的脫水反應，實驗得知丙烯醛 (acrolein) 為主要生成物，且有甘油脫一次水的產物丙酮醇(hydroxyacetone)與乙醛為其他副產物。

關鍵詞：SBA-15，鎢銻氧化物，脫水反應，甘油，丙烯醛

目錄

第一章 序論.....	1
1-1 研究背景.....	1
1-2 界面活性劑微胞性質介孔材料的簡介.....	6
1-3 鎢銻氧化物的研究與發展.....	11
1-4 超臨界流體.....	13
1-5 研究目的.....	16
第二章 實驗部分.....	17
2-1 化學藥品.....	17
2-2 觸媒的製備.....	19
2-2-1 鎢銻氧化物製備.....	19
2-2-2 鎢銻氧化物附載於 SBA-15 載體觸媒製備.....	19
2-3 觸媒材料之鑑定.....	21
1. X 光粉末繞射 (Powder X-ray Diffraction, XRD).....	21
2. 氮氣吸附-脫附等溫曲線 (N ₂ Adsorption-desorption Isotherm).....	21
3. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM).....	23
4. 熱重分析 (Thermogravimetric Analysis, TGA).....	24
2-4 催化反應.....	25
2-4-1 甘油氣相脫水反應.....	25
2-4-2 反應物及產物分析.....	28
第三章 結果與討論.....	31
3-1 鎢銻氧化物觸媒的鑑定與催化反應.....	31
3-2 直接含浸法與超臨界乙醇共沉澱法的比較.....	35
3-2-1 鎢銻氧化物附載於介孔洞 SBA-15 載體觸媒鑑定.....	35
3-2-2 催化反應.....	39
3-3 超臨界乙醇共沉澱合成鎢銻氧化物附載於介孔洞 SBA-15.....	42
3-3-1 合成鍛燒溫度的探討.....	42
3-3-2 鎢銻氧化物之間比例與介孔洞 SBA-15 的探討.....	49
3-3-3 Weight Hourly Space Velocity 對反應的影響.....	58
3-3-4 氮氣對反應活性的探討.....	60
第四章 結論.....	64
參考文獻.....	65

表目錄

Table 1-1 Catalytic performance of solid acid–base catalysts for the gas-phase dehydration of glycerol at 315 °C ^{12,13}	4
Table 1-2 Definition of pore size and example of mesoporous materials ²⁵	6
Table 3-1 : Physicochemical properties of tungsten zirconia supported on SBA-15..	37
Table 3-2 : Product distribution over catalyst which were prepared by direct impregnation and supercritical ethanol coprecipitation at 290 °C and WHSV = 5 h ⁻¹	41
Table 3-3 : Physicochemical properties of 1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15 with different calcination temperatures.	44
Table 3-4 : Product distribution over 1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15 with different calcination temperatures. Reaction temperature = 290 °C and WHSV = 5 h ⁻¹	48
Table 3-5 : Physicochemical properties of WZ/SBA-15-800 sample with the different WO ₃ to ZrO ₂ weight ratios and ZrO ₂ to SBA-15 weight ratio were equal to 1.0.	52
Table 3-6 : Product distribution over WZ ^{SC} /SBA-15-800 with different WO ₃ to ZrO ₂ weight ratios and the ZrO ₂ to SBA-15 weight ratio were equal to 1.0. Reaction temperature = 290 °C and WHSV = 5 h ⁻¹	57

圖目錄

Figure 1-1 : A schematic structure of a micelle and a surfactant molecule. ²⁶	7
Figure 1-2 : The packing parameter of a surfactant molecule and the various structures formed in aqueous solutions. ³¹	8
Figure 1-3 : Liquid crystal templating mechanism ¹⁹	9
Figure 1-4 : Hydrothermal stability of mesoporous MCM-41 and SBA-15 ¹⁹	10
Figure 1-5 : Evolution of Octahedral WO _x Species on ZrO ₂ Surfaces with Increasing WO _x Surface Density ³⁵	11
Figure 1-6 : Generation of Brønsted Acid Sites in the Presence of H ₂ by Slight Reduction of a Neutral Polytungstate Structure and Charge Delocalization to Stabilize H ⁺ ³⁶	12
Figure 1-7 : Phaes diagram under different temperature and pressure.	13
Figure 1-8 : TEM image of MWCNTs decorated with Pd nanoparticles ³⁷	14
Figure 1-9 : TEM and HRTEM micrographs of TiO ₂ /SBA-IH52 (a) and TiO ₂ /SBA-CSD40 (b). Insets exhibit micrographs at higher magnification and electron diffraction pattern ³⁸	15
Figure 2- 1: Powder X-ray diffraction.	21
Figure 2-2 : Effect of reaction temperature on glycerol conversion and acrolein selectivity using 19 wt% WO ₃ /ZrO ₂ catalyst ³⁹	25
Figure 2-3 : Catalytic reaction system.	27
Figure 2-4 : The product species after dehydration of glycerol which were analyzed by GC	29
Figure 2-5 : The product species after dehydration of glycerol which were analyzed by GC	30
Figure 3-1 : XRD spectra of different tungsten content WZ materials : (1) 6 ; (2) 10 ;	

(3) 20wt%.....	31
Figure 3-2 : Thermogravimetric analysis of 20wt% WZ under an air atmosphere.	32
Figure 3-3 : The glycerol conversion and the acrolein selectivity of 20wt%WZ. Reaction condition : catalysts were physically mixed 40wt% quartz, reaction temperature = 290°C and WHSV = 5 h ⁻¹	33
Figure 3-4 : The glycerol conversion and the acrolein selectivity of 1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-800. Reaction condition : catalysts were physically mixed 40wt% quartz, reaction temperature = 290°C and WHSV = 5 h ⁻¹	34
Figure 3-5 : Small angle XRD spectra of (1) SBA-15 ; (2) WZ ^I /SBA-15 ; (3) WZ ^{SC} /SBA-15.....	35
Figure 3-6 : Large angle XRD spectra of (1) SBA-15 ; (2) WZ ^I /SBA-15 ; (3) WZ ^{SC} /SBA-15.....	36
Figure 3-7 : TEM image of (a) WZ ^{SC} /SBA-15, (b) WZ ^I /SBA-15, (c) 1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-800.....	38
Figure 3-8 : (A) The glycerol conversion and (B) acrolein selectivity over the 1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-800 and 1-0.5WZ ^I /SBA-15-800 samples. Reaction condition : reaction temperature = 290°C and WHSV = 5 h ⁻¹	40
Figure 3-9 : Small angle XRD spectra of 1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15 with different calcination temperatures : (1) 750°C, (2) 800°C, (3) 850°C.....	42
Figure 3-10 : Large angle XRD spectra of 1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15 with different calcination temperatures : (1) 750°C, (2) 800°C, (3) 850°C.....	43
Figure 3-11 : The N ₂ adsorption-desorption isotherms of 1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15 with different calcination temperatures : (A) 750°C ; (B) 800°C ; (C) 850°C.....	45
Figure 3-12 : (A) The glycerol conversion and (B) acrolein selectivity over the 1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15 with different calcination temperatures (1) 750°C, (2) 800°C, (3) 850°C. Reaction condition : reaction temperature = 290°C and WHSV = 5 h ⁻¹	47

Figure 3-13 : Small angle XRD spectra of WZ ^{SC} /SBA-15-800 catalysts with the different WO ₃ to ZrO ₂ weight ratios and ZrO ₂ to SBA-15 weight ratio were equal to 1.0.....	49
Figure 3-14 : Large angle XRD spectra of WZ ^{SC} /SBA-15-800 catalysts with the different WO ₃ to ZrO ₂ weight ratios and ZrO ₂ to SBA-15 weight ratio were equal to 1.0.....	50
Figure 3-15 : Thermogravimetric analysis of 1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-800 under an air atmosphere.....	51
Figure 3-16 : The N ₂ adsorption-desorption isotherms of the WZ ^{SC} /SBA-15-800 with the different WO ₃ to ZrO ₂ weight ratios from 0.3 to 0.6 and the ZrO ₂ to SBA-15 weight ratio were equal to 1.0.....	53
Figure 3-17 : The pore size distributions of the WZ ^{SC} /SBA-15-800 with the different WO ₃ to ZrO ₂ weight ratios from 0.3 to 0.6 and the ZrO ₂ to SBA-15 weight ratio were equal to 1.0.....	54
Figure 3-18 : (A) The glycerol conversion and (B) acrolein selectivity over the WZ ^{SC} /SBA-15-800 catalysts with different WO ₃ to ZrO ₂ weight ratios and the ZrO ₂ to SBA-15 weight ratio were equal to 1.0. Reaction condition : reaction temperature = 290°C and WHSV = 5 h ⁻¹	56
Figure 3-19 : The glycerol conversion of 1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-800 with different WHSV _{glycerol} . Reaction condition : reaction temperature = 290°C.....	58
Figure 3-20 : The acrolein selectivity of 1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-800 with different WHSV _{glycerol} . Reaction condition : reaction temperature = 290°C.....	59
Figure 3-21 : The glycerol conversion of 1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-800 with different carrier gas flow rate. Reaction condition : reaction temperature = 290°C.....	60
Figure 3-22 : The acrolein selectivity of 1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-800 with different carrier gas flow rate. Reaction condition : reaction temperature = 290°C.....	61

Figure 3-23 : The dehydration of glycerol activity profile of 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800 catalyst under absence hydrogen. Reaction condition : reaction temperature = 290°C and WHSV = 8.3 h⁻¹62

Figure 3-24 : (A) The glycerol conversion and (B) acrolein selectivity over the 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800 catalyst under (1) absence hydrogen,(2)N₂ and H₂. Reaction condition : reaction temperature : 290°C and WHSV=8.3 h⁻¹.63



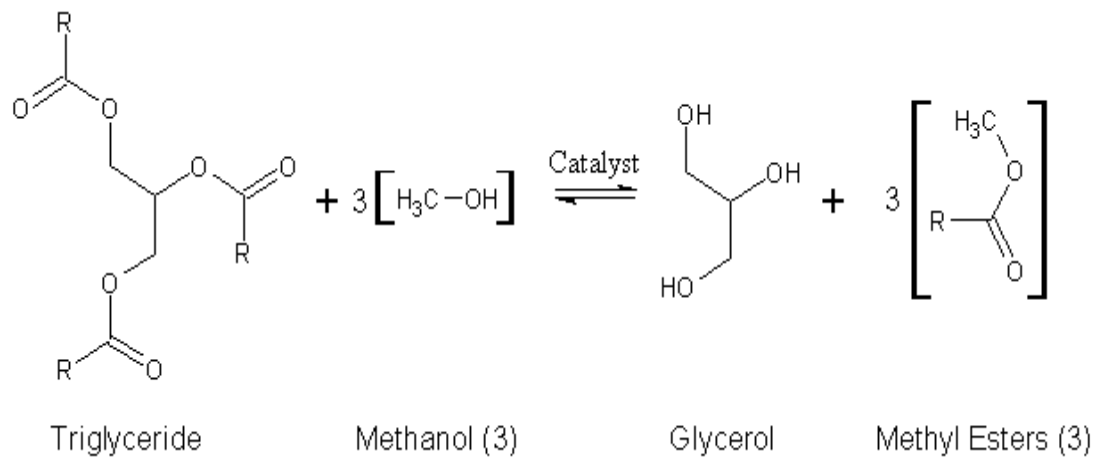
第一章 序論

1-1 研究背景

所謂生質柴油 (Bio-Diesel 或稱生物柴油) 指的是採取各種植物性或動物性的油脂為原料，經過轉酯化 (transesterification) 反應、中和、水洗及蒸餾之後，所形成的一種甲酯燃料，它不僅有替代柴油燃料的功用，使得人們可以不需再仰賴有限的石油，透過廢棄食用油的再利用便可產生能源，兼具環保功能，也因為有著這樣的優勢，生質柴油可說是替代能源界裡的一線曙光。換言之，不管是動物性油脂、植物性油脂、回收油或速食業油炸過的食用油，都可以作為生質柴油的原料，生質柴油可說是目前唯一接近零污染的綠色環保能源，也是因應後京都議定書階段，有效降低對石化燃料依賴的替代性能源。

其實生質柴油並非近來新發現的植物能源，早在 1898 年，當 Rudolf Diesel 在巴黎的展覽會場推出他的引擎時，採用的就是花生油為柴油引擎的燃料。若從那時起算，至今已有近百年的歷史了。在黃豆王國的美國，採用黃豆油脂肪酸甲酯的生質柴油 (Soy Biodiesel) 做為石化柴油 (Petroleum Diesel Oil) 的替代燃料，以利環保並減輕地球溫室效應，可說相當普遍。

在 Equation 1-1 是生質柴油利用轉酯化反應的化學方程式，利用三酸甘油酯 (Triglyceride) 與醇類進行反應。可以得到生質柴油的產物，以及甘油 (Glycerol)。

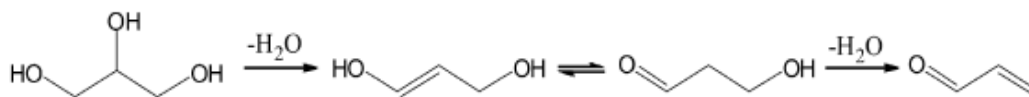


Equation 1-1 : Biodiesel reaction.

傳統工業上，甘油是製造肥皂工業的副產品，也可以由石油熱解氣體中的丙烯合成。早期丙三醇是由動植物脂肪和油製肥皂時的副產品，之後以丙烯和糖以工業和成的方式生產甘油。由於生質柴油產業副產龐大量的低價甘油，以致開發甘油的新工業用途，成為整個甘油產業熱烈研討的重要課題。這個不可避免的低價副產品—甘油—乃成為可再生性，環保性的豐富化學工業原料而它已非為傳統少量的供為商品產品的添加物用途，卻成為較多量而低價的生質化工原料，而利於替代非環保性的石化工業由來高價格合成甘油，或可替代部份高價格的傳統皂化方式的甘油。如此，開發高附加價值而多用途的甘油，將協助降低整個生質柴油產業的生產成本而使得整合生質柴油/甘油的生產作業，獲得其經濟效益並擴大甘油的新工業用途。

以甘油當起始物的反應具有環保及經濟價值^{1,2}。近期有相當的研究在甘油的反應上，利用甘油脫水生成丙烯醛 (acrolein)。丙烯醛 (acrolein) 是一種重要含有價值的中間產物在工業化學上，一般丙烯醛可直接利用在醫藥、水處理、以及做為抗生素在石油工業運用上。精鍊過的丙烯醛可運用在藥物的合成、香水、染料，丙烯醛可直接氧化成丙烯酸 (Acrylic acid)，丙烯酸聚合物具有相當大的吸附性質，並且是衛生棉和尿布的主成分。全世界的丙烯酸有 85% 是從丙烯醛氧化生

成的^{3,4}。現今合成丙烯醛的方法是石油衍生物丙烯(propylene) 在觸媒鈹鉬金屬氧化物進行氧化反應³⁻⁵。一個可取代的替代方法生成丙烯醛，就是利用甘油脫兩次水生成丙烯醛。



Equation 1-2 : The double dehydration of glycerol to acrolein.

1918 年 Sabatier et al.⁶ 研究指出，甘油分解生成不同產物，當中包含了丙烯醛，在氧化鋁做為觸媒的環境底下。1930 年 Schering-Kahlbaum 公司⁷ 研究發現，使用磷酸鹽類金屬含浸在浮石做為觸媒，甘油氣相脫水可得到 80% 的丙烯醛產率。18 年後 Hoyt et al.⁸ 在連續流動固定床的非勻相催化，從甘油生成丙烯醛。1993 年 Neher et al.⁹ 發表以磷酸負載於 α -氧化鋁為觸媒，甘油第一次脫水可生成 1,2- 和 1,3-propandiol，再進行第二次脫水生成丙烯醛，可得到 70.5% 產率的丙烯醛。

2007 年 Li et al.¹⁰ 發表利用酸性沸石 ZSM-11 做為觸媒，320 度 C 的環境底下進行實驗，得到最高的丙烯醛產率為 82.1%。同年 S. Sato et al. 發表矽鎢酸 (silicotungstic acid) 負載於介孔二氧化矽為觸媒，可得到對丙烯醛的選擇率為 86.2% 和甘油的轉化率為 98.3% 在 275 度 C 的環境底下¹¹。Xu et al.^{12,13} 也發表一系列的非勻相觸媒 (Table 1-1)，進行甘油氣相脫水反應，實驗的條件是為 0.73 mL 的觸媒體積反應溫度在 315°C 下，在當中有使用 15wt% 的鎢銻氧化物 (tungstened zirconia) 觸媒可生成 65% 的丙烯醛。

Table 1-1 Catalytic performance of solid acid–base catalysts for the gas-phase dehydration of glycerol at 315 °C^{12,13} .

Catalyst (0.63 ml)	Catalyst amount/g	TOS = 1–2 h		TOS = 9–10 h		Carbon deposits ^c /mg g-cat ⁻¹
		X ^a (%)	S ^b (mol%)	X ^a (%)	S ^b (mol%)	
Group-1						
CeO ₂	0.90	100	1	100	1	11
CeO ₂ ^d	0.90	96	1	86	1	43
La ₂ O ₃	1.06	100	10	100	13	25
MgO	0.36	50	5	40	5	50
Group-2						
SiO ₂ (SBA-15)	0.15	71	29	31	30	30
ZrO ₂	0.81	100	1	100	7	31
Nb ₂ O ₅ -700	0.84	40	26	32	28	4
Group-3						
Al ₂ O ₃	0.23	100	16	100	30	384
Al ₂ O ₃ ^d	0.23	86	36	70	38	309
HZSM-5	0.38	80	36	23	52	54
Nb ₂ O ₅ -400	0.57	100	37	88	51	108
15 wt% WO ₃ /ZrO ₂	0.71	100	48	100	65	82
15 wt% WO ₃ /ZrO ₂ ^d	0.71	68	66	23	68	88
Nb ₂ O ₅ -500	0.61	100	29	92	35	74
5 wt% H ₃ PO ₄ /α-Al ₂ O ₃	0.63	81	55	50	59	16
5 wt% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /α-Al ₂ O ₃	0.75	69	68	25	70	23
SAPO-34	0.40	55	34	32	48	201
5 wt% NiSO ₄ /α-Al ₂ O ₃	0.71	87	58	49	63	3
Group-4						
5 wt% SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	0.71	100	2	100	20	189
5 wt% SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ ^d	0.71	80	30	64	33	179
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0.20	100	23	100	40	431
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ^d	0.20	94	43	75	46	375
Hβ	0.23	95	34	60	43	214
Nb ₂ O ₅ -350	0.57	96	33	75	47	117

^a Glycerol conversion. ^b Selectivity for acrolein. ^c After the catalyst was reacted for 10 h. ^d The catalytic data were obtained at glycerol GHSV = 400 h⁻¹.



在1979年，Hino 和 Arata¹⁴發表在氫氧化鋯 (Zr(OH)₄) 表面以濃度1N的硫酸處理過後，鍛燒到850~920K時會形成不含有鹵素成分的硫酸鋯氧化物 (sulfated zirconia) 。以Hammett indicator¹⁵ 檢測其H₀值為-16.04¹⁶，比100%的硫酸 (H₂SO₄, H₀ = -10.6)酸性還要強，因此被稱之為固體超強酸 (solid superacid) 。於是許多科學家們便對 sulfated zirconia 的反應活性與反應機制做了許多的探討及研究，但是值到目前為止仍然有許多爭議的地方。

然而硫酸鋯氧化物 (sulfated zirconia) 在反應的過程當中會有一個很大的問題，那就是硫會慢慢的損失掉，不論是在反應當中或是觸媒再生的過程當中，在加熱的過程都會使得硫在 sulfated zirconia的含量慢慢降低，樣品也同時慢慢地

失去它的活性。於是在1987年，Hino和Arata¹⁷再度發表了Zr(OH)₄表面浸 ammonium metatungstate的水溶液，在鍛燒到1073~1123K後形成鎢鋇氧化物 (tungstated zirconia)，Hammett indicator所量測出來的H₀值為<-14.52。而且氧化鎢在氧化鋇的表面上是比較穩定的。



1-2 界面活性劑微胞性質介孔材料的簡介

自從 1960 年代多孔性矽酸鹽沸石 (zeolite) 被應用於石油工業中，許多研究人員便投入孔洞性材料的研發，但由於沸石的孔徑集中於微孔($< 20 \text{ \AA}$)範圍，其應用受到孔洞大小的限制，只能適用於較小的化學品之吸附及反應，直到 1992 年 Mobil Oil 公司在 Nature 雜誌上發表，利用帶正電的四級銨鹽界面活性劑 (surfactant) 與帶負電的矽酸鹽結合，才成功開發出新型的介孔洞材料—M41S^{18,19}，此類型的介孔材料具有高表面積、高穩定性、孔徑一致以及可調整孔徑的優點，被應用於催化大分子反應的觸媒、感應器、光電材料和低介電質薄膜材料等²⁰⁻²⁴，打破傳統沸石孔徑的限制。

根據 IUPAC 的定義，若孔徑小於 20 \AA 稱為微孔 (micropore)，介於 $20 \sim 500 \text{ \AA}$ 稱為介孔 (mesopore)，當孔徑大於 100 \AA 則稱為巨孔 (macropore)。對於孔徑的定義以及具代表性之無機孔洞材料如下表所示²⁵。

Table 1-2 Definition of pore size and example of mesoporous materials²⁵

Pore-size regimes	Definition	Examples	Actual size range
macroporous	$> 500 \text{ \AA}$	glasses	$> 500 \text{ \AA}$
mesoporous	$20 - 500 \text{ \AA}$	M41S	$16 - 100 \text{ \AA}$
microporous	$< 20 \text{ \AA}$	zeolites	$< 14.2 \text{ \AA}$

由先前的文獻知道 M41S 是由帶正電性的四級銨鹽界面活性劑與負電性的矽酸鹽所結合生成，四級銨鹽界面活性劑的微胞性質對介孔材料產物之孔洞的形狀、大小和排列規則必然有相當直接的影響。因此在研究介孔材料前，必須先對四級銨鹽界面活性劑的微胞行為有基本的認識。

四級銨鹽界面活性劑的分子結構是由一帶正電的親水性(hydrophilic) 頭端

基 和一長碳鏈疏水性(hydrophobic) 尾鏈所構成的，當它在水中時親水基會朝外和水接觸而疏水基會被包圍於內層避免和水接觸，此聚集體稱為微胞 (Figure 1-1)，疏水基之間的吸引力跟親水基之間的靜電排斥力都會影響微胞的形狀。

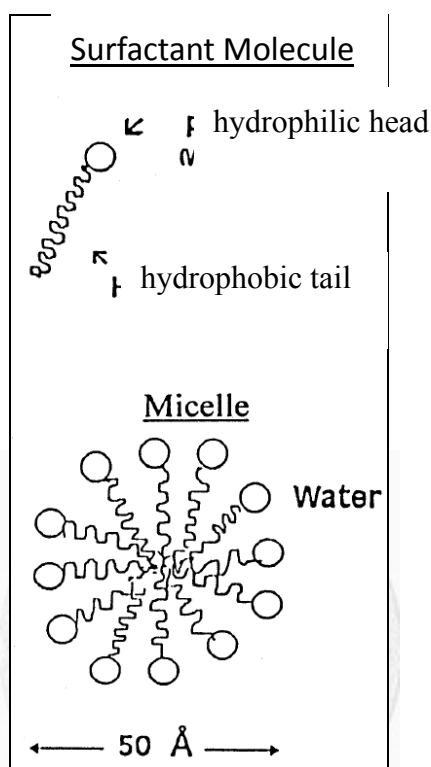


Figure 1-1 : A schematic structure of a micelle and a surfactant molecule.²⁶

在 1976 年 Mitchell 和 Ninham 藉由堆積參數 (g) 建立了界面活性劑的大小和微胞的形狀之間的關係^{27,28}。其基本構想為假設組界面活性劑的長碳鏈的面積為 V 及長度為 l ，親水基的有效表面積為 a ，則可以定義堆積參數 (surfactant packing parameter) $g=V/(a \times l)^{29,30}$ ，當 $g < 1/3$ 時微胞為球狀 (spherical)， $1/3 < g < 1/2$ 時微胞為圓柱狀 (cylindrical)， $g > 1/2$ 時為層狀 (bilayers) 或氣泡狀 (vesicles)，隨著加入不同的鹽類或改變系統溫度都有可能影響到親水基的有效表面積 (a)，而導致微胞的形狀也會有所改變 (Figure 1-2)。

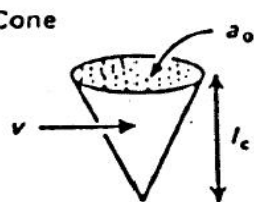


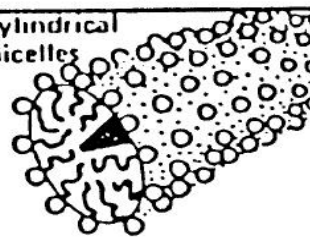

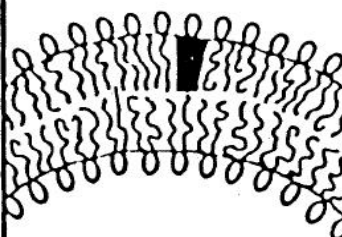
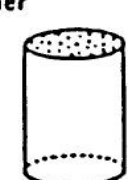
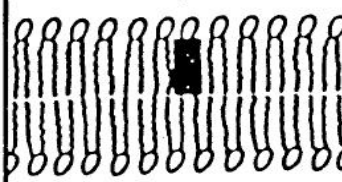
g	Critical packing shape	Structures formed
$< 1/3$	Cone 	Spherical micelles 
$1/3-1/2$	Truncated cone 	Cylindrical micelles 
$1/2-1$	Truncated cone 	Flexible bilayers, vesicles 
~ 1	Cylinder 	Planar bilayers 

Figure 1-2 : The packing parameter of a surfactant molecule and the various structures formed in aqueous solutions.³¹

有關 MCM-41 的合成機制，1992 年 Beck 等人¹⁹ 提出了兩種可能途徑的液晶模板機制理論，基本上都是一種自組裝 (self-assembly) 的反應，如 Figure 1-3 所示。第一種途徑為界面活性劑會先聚集成柱狀微胞，柱狀微胞在自我聚集成六角堆積的液晶模相，之後加入的矽酸鹽前驅物經庫倫吸引力沿微胞外圍水解成長。第二種途徑是矽酸鹽物種與界面活性劑之間經庫倫吸引力的相互作用而促使微胞形成規則的六角堆積結構。

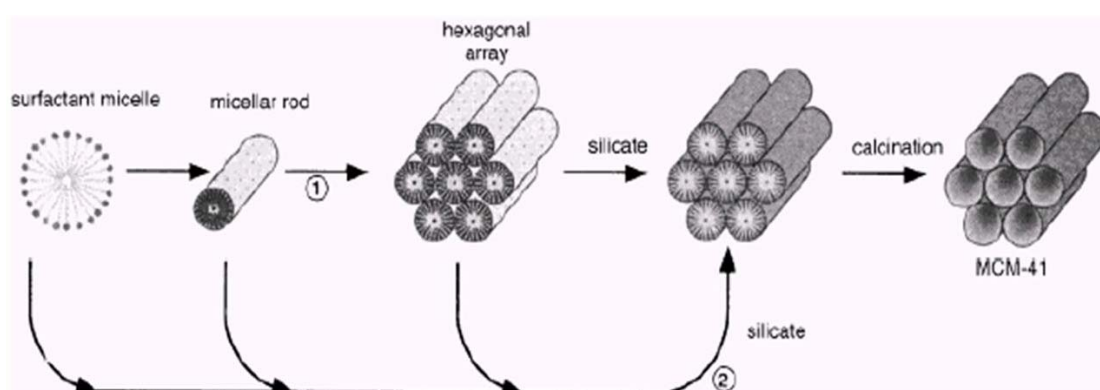


Figure 1-3 : Liquid crystal templating mechanism¹⁹

在 1998 年，Stucky 等人³² 在 Science 期刊上發表利用三區塊共聚高分子 (triblock copolymer), $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$ 為模板試劑，其中 PO 區塊是較為疏水性的區塊，EO 則是較為親水性的高分子，在酸性條件下所製備的分子篩稱為 (Santa Barbara Amorphous) SBA 系列，而 $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ 當作模板所合成的六角排列介孔材料稱為 SBA-15。SBA-15 系列的孔徑介於 47-89Å，壁厚最大可達 64Å，所得到的二氧化矽介孔材料比之前使用陽離子型界面活性劑所合成出來的中孔洞結構不論是對熱或是對水熱穩定性都高過 1992 年所發表的 M41S 系列的材料。

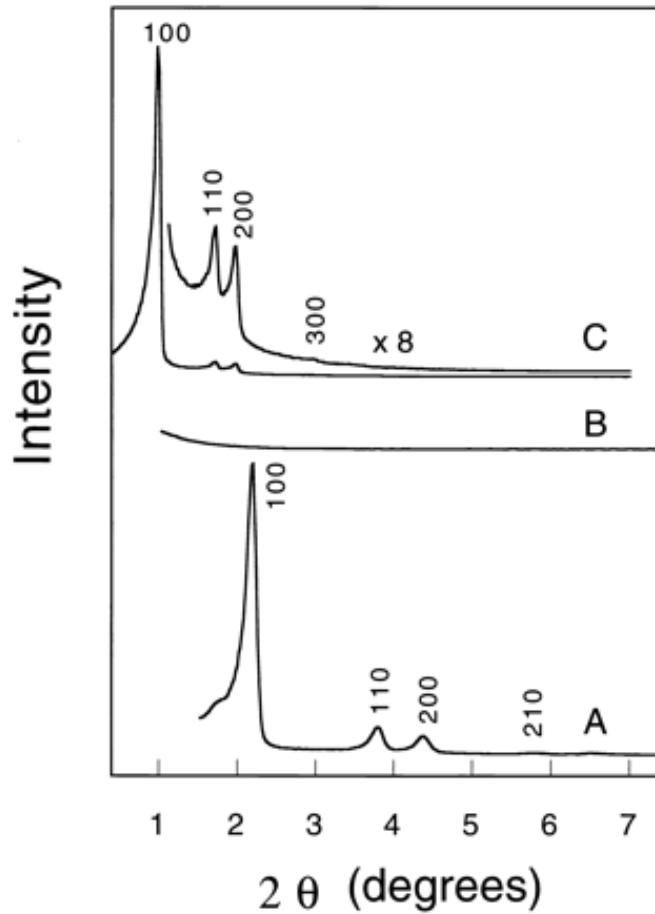


Figure 1-4 : Hydrothermal stability of mesoporous MCM-41 and SBA-15¹⁹.

Figure 1-4 XRD 繞射圖譜內的 A 微鍛燒過的 MCM-41；B 為鍛燒過的 MCM-41 在沸水中煮六個小時後的結果；C 為鍛燒過的 SBA-15 載沸水當中煮了二十四個小時之後的 X 光繞射圖¹⁹。

因此，就載體使用上的角度來看 SBA-15 比 MCM-41 是比較穩定而且同時具有高比表面積以及規則的孔洞性質的二氧化矽介孔材料。

1-3 鎢鈳氧化物的研究與發展

氧化鈳(ZrO_2)可以當作觸媒或者是載體，主要因為它具有酸性及鹼性的特質而且也有相當好的熱穩定性以及高的活性、選擇性。可以用磷酸根、硫酸根來修飾氧化鈳，藉由添加以上物質與氧化鈳表面反應以穩定氧化鈳 tetragonal phase，抑制結晶的生成，也抑制氧化鈳單斜晶相(monoclinic phase)的產生。

氧化鈳的酸性以及晶格結構可以修飾利用不同的金屬氧化物與表面進行反應，例如：氧化鎢、氧化鈿、氧化鈳。鎢鈳氧化物由 Hino 和 Arata¹⁷發表了 $Zr(OH)_4$ 表面浸 ammonium metatungstate 的水溶液，在鍛燒到 1073~1123K 後形成，在 303K 的溫度下，可以催化 pentane 成為 iso-pentane。

鎢鈳氧化物自從 1987 年被發現後變引起許多的學找研究。製備的方是常見的有含浸法^{33,34}(impregnation)、共沉澱法³³(coprecipitation method)、溶膠-凝膠法³⁴(sol-gel method)、逆微胞法³⁴(reverse micelles method)、迴流法³³(reflux method)。

Santiesteban 等人^{33,35}利用共沉澱法與含浸法所和出來的鎢鈳氧化物觸媒以 2,6-dimethylpyridine 滴定，認為共沉澱法合成的觸媒酸性位置的含量是用含浸法所合成樣品的兩倍，另外當氧化鎢(WO_3)的負載量到達 16%時，所得的樣品活性最高。

Barton 等人³⁶也是用含浸的方是負載 WO_3 到 ZrO_2 的表面上，由不同的負載量，和 UV 光譜所觀察到結果比較計算出每單位奈米有多少鎢原子的聚集：

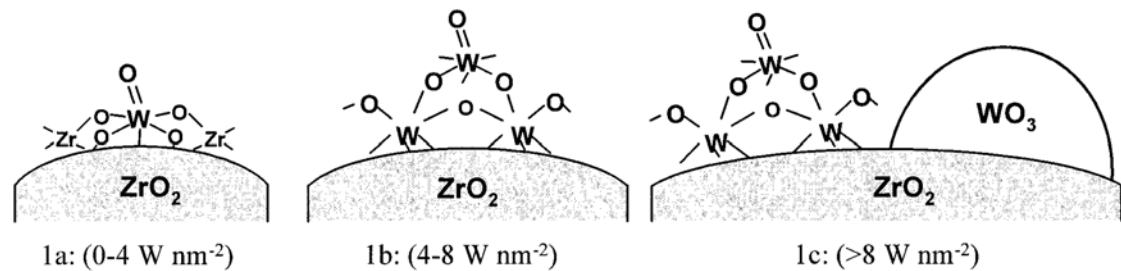


Figure 1-5 : Evolution of Octahedral WO_x Species on ZrO_2 Surfaces with Increasing WO_x Surface Density³⁵.

Figure 1-7 裡，1a 表示分散的很好的 WO_3 (well dispersed WO_x species)，1b 代表的是二微結構的寡聚合體 (polytungstate two-dimensional structures)，1c 代表的是部分單層的寡聚合之 WO_x 在氧化之後形成了結晶型的 WO_x 與其它的寡聚合 WO_x 共存的結果。

而觸媒表面上的Bronsted Acid位置的生成是由氫氣在觸媒表面上吸附並解離，解離後帶正電荷的氫原子與表面上帶負電荷的 polytungstate 形成 delocalization 穩定正電荷，如 Figure 1-8所示：

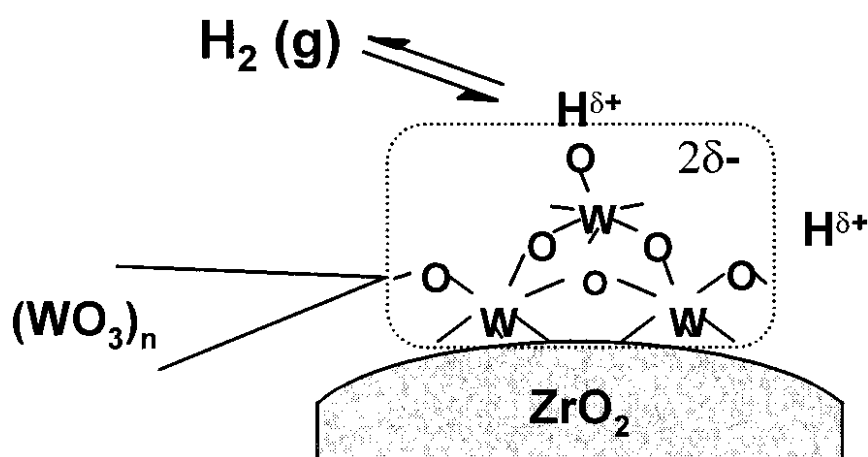


Figure 1-6 : Generation of Brønsted Acid Sites in the Presence of H_2 by Slight Reduction of a Neutral Polytungstate Structure and Charge Delocalization to Stabilize $\text{H}^{\delta+}$

1-4 超臨界流體

一般來說，物質在不同溫度與壓力下會有固相、液相、氣相三相，而當溫度與壓力超過臨界點的時候，此時的物質存在另一個均勻相，其物理性質介於氣相與液相之間，稱之為超臨界相 (supercritical phase)。在未達臨界點前，常存在明顯氣、液兩相之間的界面，但到達臨界點時，此界面即消失不見。有些物質在到達超臨界流體相時，若再經減壓或降溫，又會回復氣、液兩相。

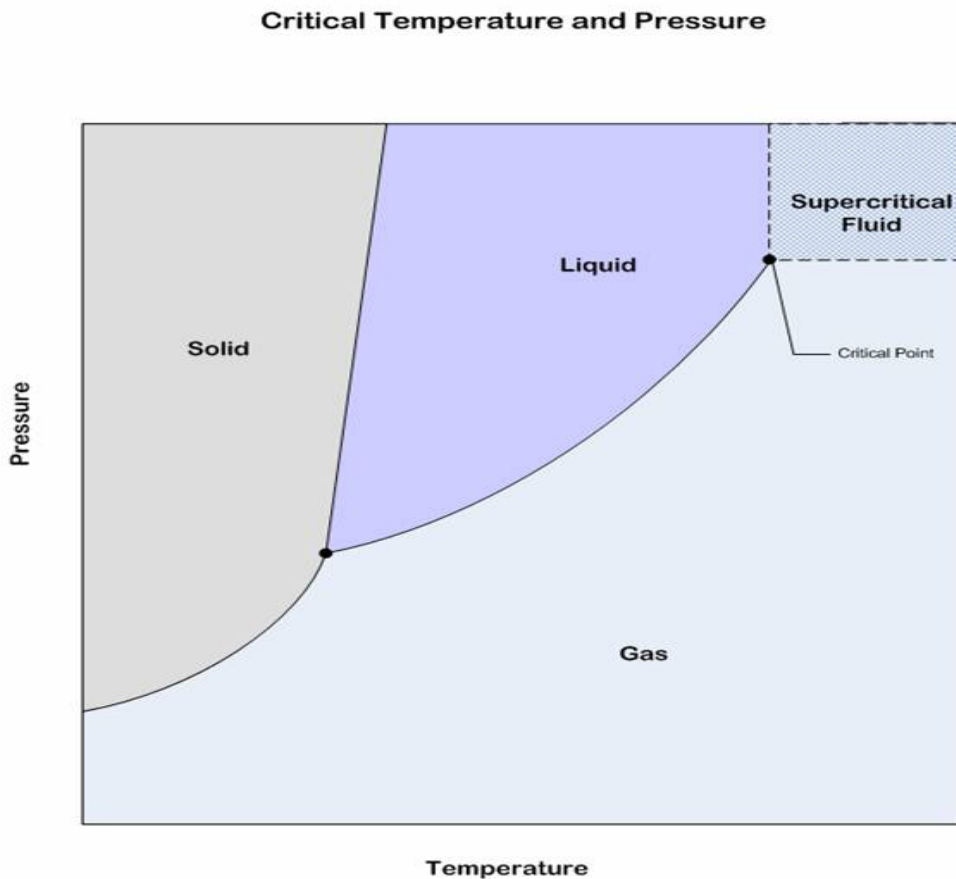


Figure 1-7 : Phaes diagram under different temperature and pressure.

由於超臨界流體同時兼具氣態和液態的特性；例如黏度接近氣體、密度近似於液體，因為密度高，所以輸送比氣體更多的超臨界流體，且因為黏度低，流體輸送時的效率也較液體低，還有它的擴散系數比液體高約10至100倍，另外超臨界流體有如氣體幾乎無表面張力，因此很容易滲入到多孔組織中。還可以藉由溫度與壓力的調整能連續地在氣態與液態的特性之間做微調。除了上述的物理性質之外，超臨界流體在化學的性質上也與氣態或是液體讀時後不太相同。因此，用於萃取時萃取速率比液體快而有效，尤其是溶解能力可隨溫度、壓力、極性而變化。超臨界流體技術的研究方向可以說是五花八門，基本上都是在取代有機溶劑的使用，其中包括咖啡因的去除，香辛料之萃取、植物精油、色素及其機能性成份的萃取分離。

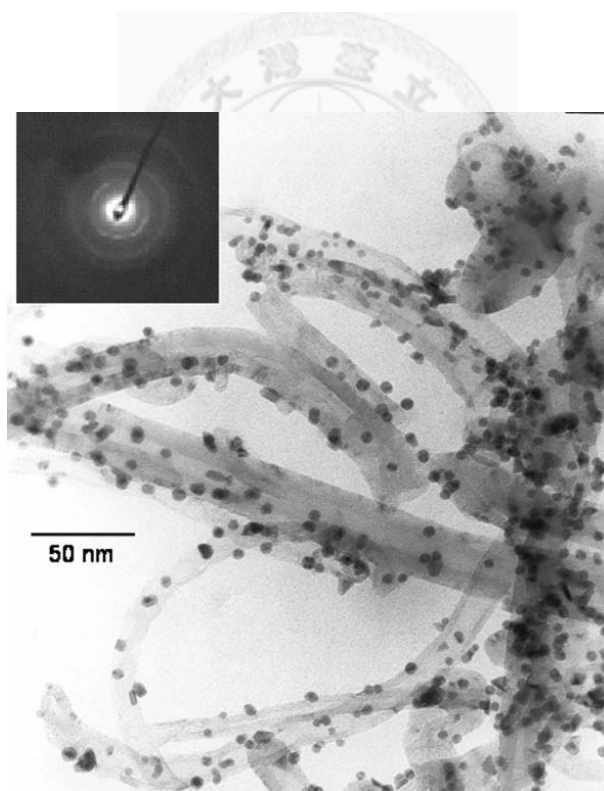


Figure 1-8 : TEM image of MWCNTs decorated with Pd nanoparticles³⁷.

然而超臨界流體不只可以應用在工業上，在食品工業、生物技術上也都有很大的發展潛力。近來也被應用於製備微米或是奈米粒子，製成製藥、化妝品、天然物，都可以依照不同的需求來和成相對應的例子、微圓球、微膠囊或多孔性材料

Chien M. Wai³⁷即是利用這種方式，將奈米顆粒粒子塞入至多壁奈米碳管 (MWCNTs)內。X.Wang³⁸將二氧化鈦以及二氧化鋁的奈米顆粒塞入至介孔洞材料 SBA-15的孔洞內。

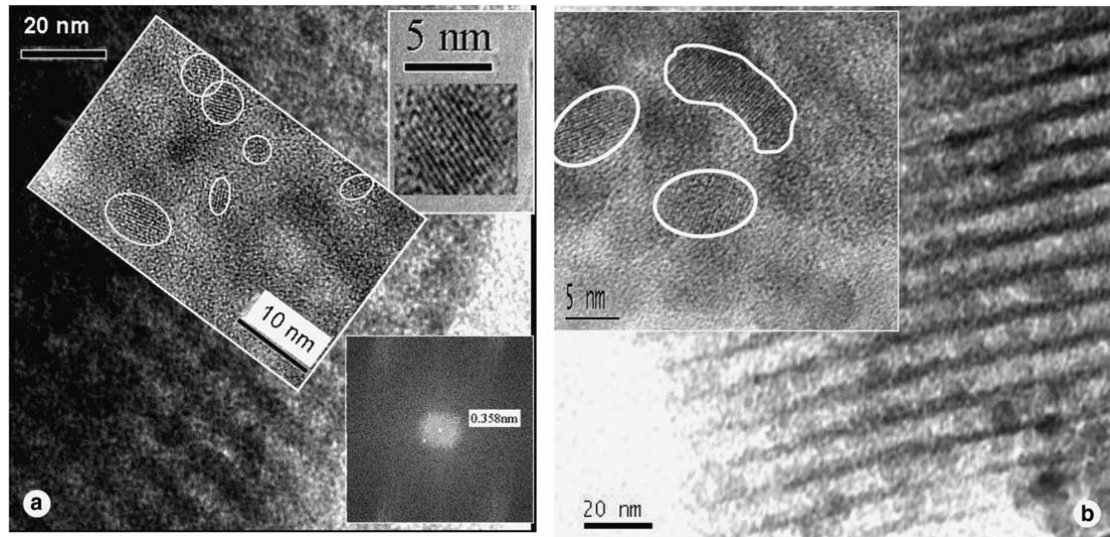


Figure 1-9 : TEM and HRTEM micrographs of $\text{TiO}_2/\text{SBA-IH52}$ (a) and $\text{TiO}_2/\text{SBA-CSD40}$ (b). Insets exhibit micrographs at higher magnification and electron diffraction pattern³⁸.

1-5 研究目的

希望藉由介孔材料SBA-15高表面積以及孔洞體積的特性來當作載體，研究將鎢銻氧化物均勻地負載載介孔材料的孔洞。實驗上，比較傳統的直接含浸法與超臨界流體之共沉澱法，希望能利用超臨界流體的高擴散性的特質能夠將鎢銻氧化物與SBA-15的複合材料整體的表面積提高，並改變氧化鎢、氧化銻與SBA-15之間的比例、鍛燒溫度的條件，尋找一個最佳比例，將合成出來的觸媒材料應用在甘油氣相的脫水反應上，希望能得到高的甘油轉化率以及提高對丙烯醛的選擇率。



第二章 實驗部分

2-1 化學藥品

本實驗室所使用的藥品皆為試藥集以上的純度，故使用前不再加以純化，其來源如下：

藥品名稱	分子式	廠牌
Ethanol(99.5%)	C_2H_5OH	島久
Methyl alcohol	CH_3OH	Acros
Zirconium oxychloride	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	Acros
Ammonium hydroxide,28~30%	NH_4OH	Acros
Ammonium metatungstate hydrate : AMT	$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$	Janssen
Silver Nitrate 0.1N standard solution	$AgNO_3$	Acros
P123 (EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀)		Aldrich
Hydrochloric acid	HCl	Acros
Tetraethyl orthosilicate : TEOS	$Si(OC_2H_5)_4$	Acros
Glycerol	$C_3H_8O_3$	Acros
normal-Butanol	C_4H_9OH	Acros
Acrolein	C_3H_4O	Acros
Allyl alcohol	C_3H_6O	Acros
Hydroxyacetone	$CH_3C(O)CH_2OH$	Alfa Aesar
Acetaldehyde	CH_3CHO	Acros
Ethylene glycol	$C_2H_6O_2$	Acros
Quartz sand (30~50mesh)		SHOWA
N ₂		豐明

H₂

豐明

Air

豐明

He

三福

O₂

豐明



2-2 觸媒的製備

2-2-1 鎢鋯氧化物製備

1. 直接含浸法

首先和成氧化鋯的前驅物氫氧化鋯 ($\text{Zr}(\text{OH})_4$)。250mL 的燒杯裡加入 13g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 與 100mL 的去離子水，劇烈的攪拌等到固體全部溶解之後，逐滴加入 28~30 wt% 的氨水溶液，調整 pH 值到 10。持續攪拌六個小時之後，過濾並且用去離子水清洗，接著用 0.1M 的硝酸銀水溶液 (AgNO_3) 檢測至沒有 Cl^- 離子。最後放置到 100°C 的烘箱乾燥，得到所要的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 。

取 0.2656 g 的 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 先溶於 10mL 的去離子水逐滴含浸於 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ，使得鍛燒完後形成 20 wt% 的鎢鋯氧化物 (WO_3/ZrO_2)。在含浸的過程靜置一個小時之後，用旋轉濃縮儀除去溶劑去離子水，將粉末刮下放置烘箱烘一個晚上，在高溫爐中以每分鐘 1°C 的升溫速度從室溫升到 800°C ，並在此溫度下鍛燒 3 個小時得到的觸媒即為 20 wt% WO_3/ZrO_2 ，縮寫為 20wt% WZ。

2-2-2 鎢鋯氧化物附載於 SBA-15 載體觸媒製備

1. SBA-15 的合成

250mL 的燒杯內加入 4g 的 P123 和 160mL 的 2M HCl 水溶液，在水浴槽 35°C 下的環境將 P123 溶解後，逐滴加入 8.406g 的 TEOS，攪拌 24 小時放入 PP 瓶中以 90°C 進行水熱 24 小時，反應結束後待其冷卻至室溫，接著將產物以大量的去離子水清洗，再放入 100°C 烘箱烘一個晚上，最後於高溫鍛燒爐以每分鐘 5°C 的升溫條件，從室溫升到 560°C ，並在此溫度下維持六個小時鍛燒，目的用來分解當做模板試劑的 P123，並可得到純的 SBA-15。

2. 放入氧化物與氧化鋯於 SBA-15 載體

在附載前先將 SBA-15 置於 200°C 烘箱內烘一個晚上，製備的方式如同沒有用 SBA-15 當作載體的觸媒一樣，分成直接含浸法和超臨界乙醇共沉澱法兩種方法。在直接含浸法的部分所合成的樣品用的前驅物為 0.2656g 的 ammonium metatungstate hydrate (AMT) 和 1.308g 的 zirconium oxychloride 先用 10mL 的去離子水溶解，然後逐滴加入 0.5g 乾燥過後的 SBA-15 粉末中。同樣地，用旋轉濃縮儀除去溶劑，所得到的固體在高溫爐裡，以每分鐘 1°C 的升溫速度從室溫升高至 800°C，在 800°C 下鍛燒 3 個小時所得到的觸媒以 1-0.5WZ^I/SBA-15-800 為代號。

在使用超臨界乙醇共沉澱法來合成觸媒，秤取不同比例氧化鎢與氧化鋯的前驅物，分別為 ammonium metatungstate hydrate (AMT) 與 zirconium oxychloride 加入少許的去離子水以能夠同時溶解氧化鎢及氧化鋯的前驅物當作溶劑，利用超音波振盪以達溶解，逐滴將溶液滴至 0.5g 的 SBA-15，放置一個小時。將上述的東西放入至 50ml 的燒杯放入 600ml 的高壓釜，在高壓釜內先加入 150ml 的絕對乙醇。接著充入氮氣、洩氣，讓系統內的空氣除去，接下來密閉整個系統升溫至 270°C，此時壓力處於 1200 psi 附近並在此溫度、壓力下維持 3 個小時（乙醇的超臨界溫度：243°C；超臨界壓力：930 psi）。然後用循環水將溫度降至室溫下，將小燒杯內的固體過濾水洗，放入 100°C 烘箱烘乾。合成出來的樣品成分的重量比例為 WO₃:ZrO₂:SBA-15=1:2:2。高溫爐以每分鐘 1°C 的升溫速度由室溫升到 800°C，並在 800°C 下 3 個小時。合成的樣品命名為 y-xWZ^{SC}/SBA-15-T x = WO₃/ZrO₂ in weight ratio. y = ZrO₂/SBA-15 in weight ratio. T = calcination temperature (°C). SC = supercritical condition. I=impregnated.

2-3 觸媒材料之鑑定

1. X光粉末繞射 (Powder X-ray Diffraction, XRD)

實驗中所使用的X光粉末繞射儀採用Panalytical X' Pert PRO機型的粉末繞射儀，以Cu-K α 射線($\lambda=1.5418\text{\AA}$)為光源，操作電壓是45kV；電流為40mA。測量時先把樣品以瑪瑙研鉢研磨後，將其粉末均勻壓平於鋁樣品槽內或是壓克力槽內，放入儀器中進行掃描。小角度的掃描範圍 $2\theta=0.5\sim 5$ 度，使用 $1/32$ 度的發散狹縫；大角度的掃描範圍 $2\theta=10\sim 80^\circ$ ，高角度的範圍則是使用 $1/2$ 度的發散狹縫。

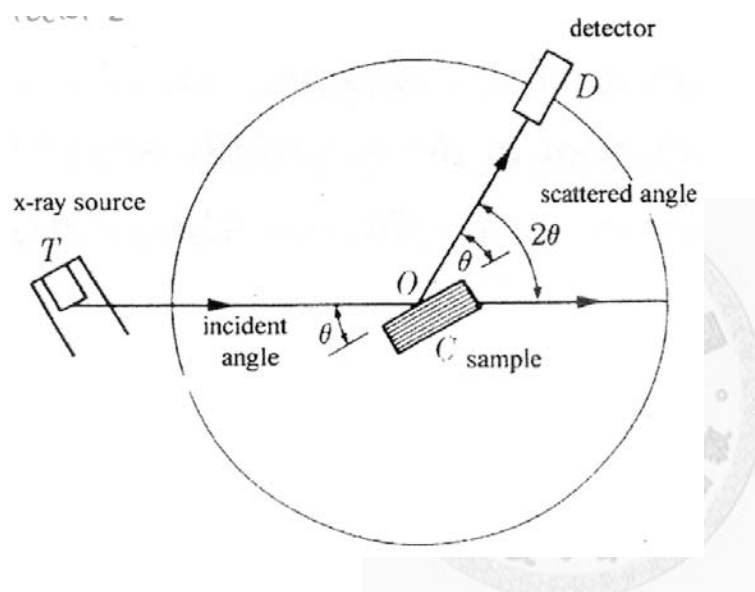


Figure 2- 1: Powder X-ray diffraction.

2. 氮氣吸附-脫附等溫曲線 (N $_2$ Adsorption-desorption Isotherm)

實驗中使用Micromeritics Tristar 3000 之儀器，以高純度的N $_2$ (99.999 %) 為吸附氣體；於液態氮溫度下 (77K) 進行中孔洞物質之物理吸附量測。煅燒後樣品約秤量0.1g置於樣品管中，放在除氣系統中以 200°C 真空 (10^{-3} torr) 除水8~12小時後，將樣品管置於儀器的分析系統上進行分析。分析氮氣等溫吸附/脫附曲線，便可以求出各介孔洞材料的BET (Brunauer-Emmette-Teller) 表面積，氮氣吸附量-吸附厚度圖 (t-plot) 及孔洞大小分部曲線圖。

(a) BET表面積的求法

在適當的 P/P_0 範圍內，根據下列的BET方程式作圖便可求出樣品的表面積：

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

V ：壓力 P 時所吸附的氣體體積

V_m ：單層吸附的氣體體積

P ：實驗溫度下的壓力

P_0 ：實驗溫度下吸附氣體的飽和蒸氣壓

C ：常數

以 $P/[V(P_0 - P)]$ 對 P/P_0 作圖，可得到一直線，其斜率(S)和截距(I)可用來計算求出 C 與 V_m 值。

$$S = (C-1)/V_m C, I = 1/V_m C, S+I = 1/V_m$$

由 V_m 可求得表面積：

$$\text{表面積}(m^2/g) = \frac{V_m \times (6.02 \times 10^{23}) \times 16.2 \times 10^{20}}{22400 \times W}$$

W :表示樣品重量(g)

(b)孔洞大小分佈圖：

樣品孔洞大小分析是依照在特定相對壓力(P/P_0)時，氣態的被吸附物以毛細凝結現象被吸入樣品的圓柱型中孔洞中，由相對壓力的值帶入Kelvin方程式所計算出來

$$R_k = -2\gamma V_L / RT \ln(P/P_0)$$

R_k ：Kelvin半徑

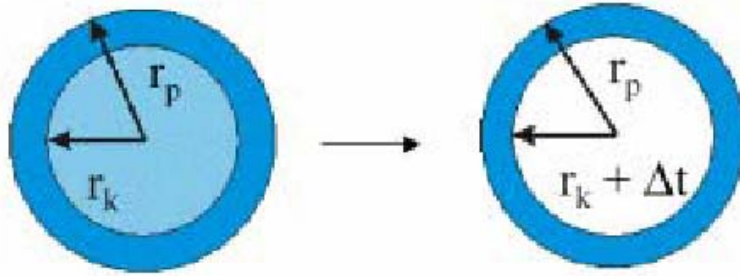
R ：氣體常數

γ ：被吸附物的液體表面張力

T ：絕對溫度

V_L ：被吸附物的液體莫耳體積

再以 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 方法及用 Haley 方程式計算出所吸附氮氣之厚度的條件下，分析各樣品的氮氣脫附曲線。



$$V_{pn} = \frac{r_{pn}^2}{(r_{kn} + \Delta t_n)^2} \left(\Delta V_n - \Delta t_n \times \sum_{j=1}^{n-1} \frac{r_{pj} - t_j}{r_{pj}} \times A_{pj} \right)$$

其中

V_{pn} ：在第 n 大的孔洞體積

r_{kn} ：第 n 大孔洞中含毛細吸附的孔洞半徑

t_n ：第 n 階段脫附的物理吸附厚度

V_n ：第 n 階段脫附的氣體體積

A_{pj} ：第 j 大孔洞的表面積

再將方程式兩邊微分，最後再以 dV/dr 對 r 作圖，即可得到孔徑分布圖。

3. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM)

TEM 適用於探測介孔洞材料的孔洞結構，所使用之機型為是 Hitachi H-7100，操作之加速電壓為 75 keV。樣品觀測前的處理方式，是先將少量粉末樣品散佈於適量的乙醇中以形成懸浮溶液，再吸取少量的溶液滴於鍍好碳膜的銅網上，靜置數分鐘待樣品沉澱在碳膜上，用濾紙吸除水，乾燥後便能直接觀測及拍照。切片TEM部分，將樣品置入環氧樹脂中，70°C下的環境固化16個小時，利用Leica Reichert ultracuts儀器將樣品切至厚度70 nm。

4. 熱重分析 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

所使用的儀器為 TA 2950 Thermogravimetric Analyzer，以空氣為帶動氣體，流速為 50 mL / min，升溫速率為 10°C / min，由室溫升至 800°C，並記錄樣品受熱時之重量變化情形。



2-4 催化反應

2-4-1 甘油氣相脫水反應

Figure 2-2 是 W. Hoelderich³⁹ 探討不同的反應環境溫度在甘油脫水反應，在 240°C 的反應溫度下，甘油的轉化率是最低的，當溫度大於 260°C 轉化率均可達到百分之百的轉化。在丙烯醛選擇率的部分，低溫環境下是因為反應容易形成甘油之間的寡聚體，而導致選擇率低於 60%；在 320°C 環境下選擇率為 60%，是因為高溫環境底下會形成 CO 和 CO₂。因此我們將反應溫度設置在 290°C。

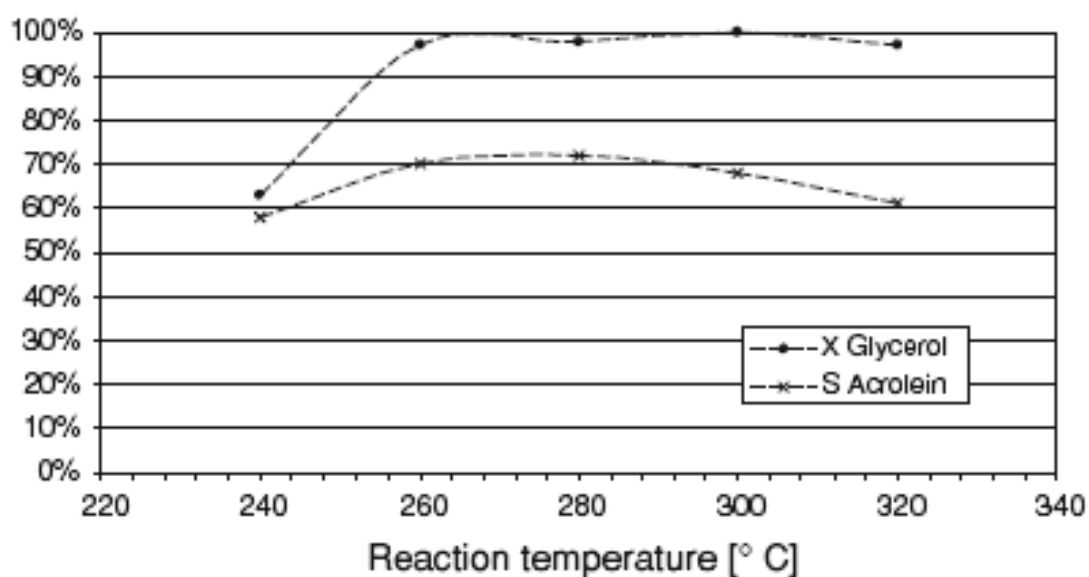


Figure 2-2 : Effect of reaction temperature on glycerol conversion and acrolein selectivity using 19 wt% WO₃/ZrO₂ catalyst³⁹

觸媒樣品先經過壓片過塞選取 20/60 mesh (0.43 ~ 1.27mm) 的顆粒大小。取 300 mg 的樣品與 300 mg 的石英砂均勻混和放置於固定式反應床 (fixed-bed reactor) 的樣品管段的部分，樣品管的口徑為 1.0 cm，整個反應系統為連續式的流動系統，氣體的出口端為一大氣壓。樣品的前處理步驟首先通入氮氣，利用體積流量計將氣體流速設為 30 mL/min，樣品加熱到 290°C 維持一個小時，此目的

是在於除水。且將氣體流動管線加熱至 250°C 以上，用意在於能將水溶液態的甘油水溶液得以氣化。一個小時候接著利用針筒注射器將 10 wt% 的甘油水溶液以每個小時 15 mL 的速度進入反應系統，以流速 30 mL/min 的氮氣為 carrier gas，使得氣化的甘油水溶液可以通過觸媒進行催化反應。利用冰水將反應後的產物冷凝下來，每個小時取樣一次，取得的溶液加入 100 μ L 的正丁醇 (n-butanol) 當內標，利用 GC-FID 氣相層析儀來定量，以便取得反應的轉化率及選擇率。

利用針筒注射器，設定每個小時針筒注射的量，改變不同的 WHSV (weight hourly space velocity)。若以每個小時注入 15 mL 的 10 wt% 甘油水溶液為例，那麼當中會有 1.5 g 的甘油經過觸媒，將它除以觸媒的重量 300 mg，就可以得到反應的 WHSV 為 5 h⁻¹。



下圖為反應系統的裝置圖：

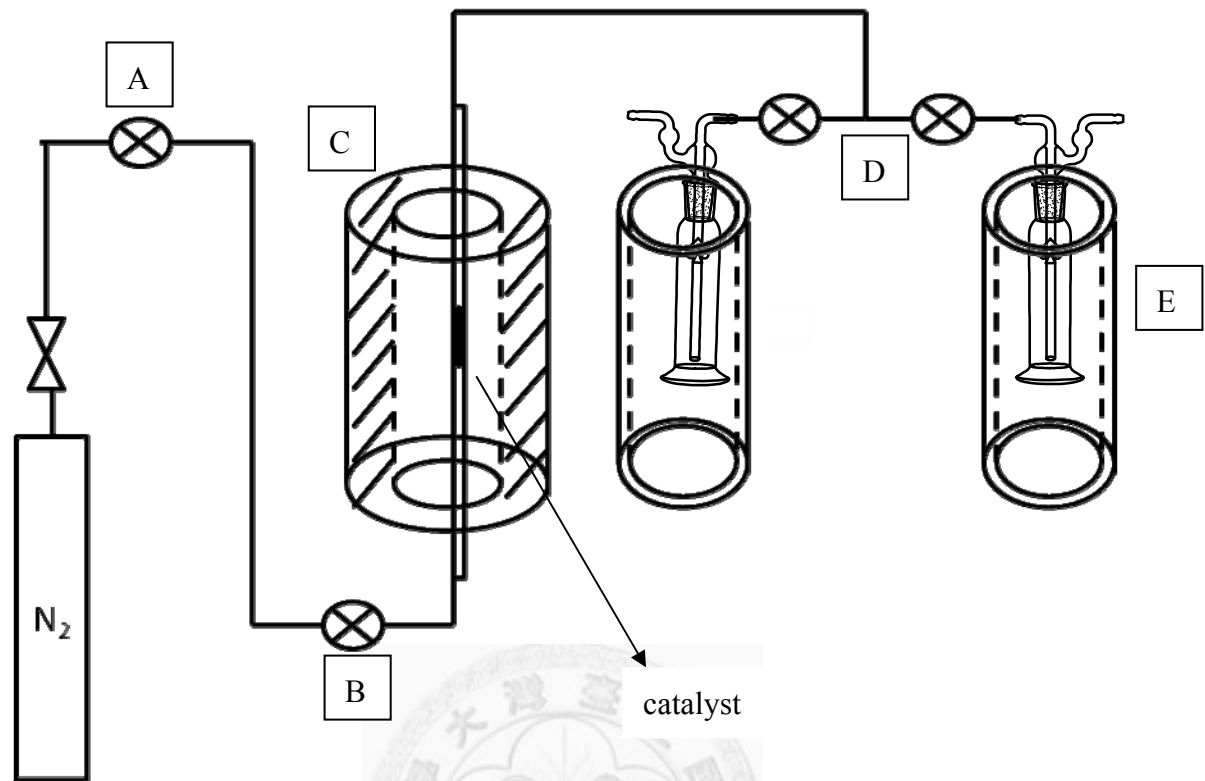


Figure 2-3 : Catalytic reaction system.

A : Mass Flow Control 為調控 N_2 的流速。

B : 注射口，利用 KD Scientific 的 Syringe Pumps 改變 glycerol 的 WHSV。

C : furnace 為加熱系統，使觸媒處於我們要的環境溫度下。

D : T 字閥為改變每小時取樣的控制。

E : 杜爾瓶，內部裝有冰塊及水，讓溫度處於 0°C ，使氣體經過收集瓶可以被冷凝下來。

2-4-2 反應物及產物分析

本實驗中冷凝的液相產物主要是由 GC 來鑑定，所使用的儀器為 HITACHI G-3000，並採用 Zebron 的 ZB-WAX 毛細管管柱 (Polyethylene Glycol Phase)，其長度為 30 m，內徑為 0.53 mm，並以氮氣為充堤氣體，偵測器為火焰離子偵測器 (FID)，由於甘油本身高極性及高沸點，故以兩種分析條件來定反應物的量以及產物的量。

產物的定量：冷凝下來的液體加入 100 μ L 的正丁醇當作內標物，其測定條件如下：

注射溫度：300 $^{\circ}$ C

偵測器溫度：240 $^{\circ}$ C

氮氣流速：7.8 mL/min

分析條件：

烘箱梯度	升溫速率 ($^{\circ}$ C/ min)	次一溫度 ($^{\circ}$ C)	持續時間 (min)	運作時間 (min)
起始	-	100	2.00	2.00
1	5.00	130	0.00	8.00
2	35.00	240	15.00	26.50

對於主要產物的定量分析，是以加入定量的正丁醇作為內標準物 (standard)，再由物種與內標物的積分面積比，經校正曲線可求出產物的量，產物如丙烯醛 (acrolein)、丙烯醇 (allyl alcohol)、乙醛 (acetaldehyde)、丙酮醇 (hydroxyacetone) 再經由下列公式求出選擇率以及轉化率：

$$\text{conversion} = \frac{n_{\text{glycerol, in}} - n_{\text{glycerol, out}}}{n_{\text{glycerol, in}}} \times 100\%$$

$$\text{selectivity} = \frac{n_{\text{acrolein}}}{n_{\text{glycerol, in}} - n_{\text{glycerol, out}}} \times 100\%$$

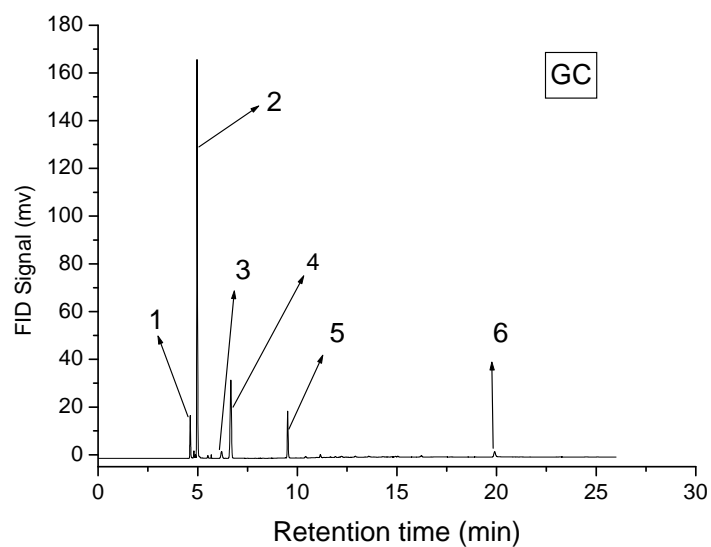


Figure 2-4 : The product species after dehydration of glycerol which were analyzed by GC.

Peak number1 : Acetaldehyde

Peak number 2 : Acrolein

Peak number3 : Allyl alcohol

Peak number4 : n-Butanol

Peak number5 : Hydroxyacetone

Peak number6 : Glycerol

反應物的定量：冷凝下來的液體加入 100 μ L 的乙二醇 (Ethylene glycol) 當作第二內標物，其測定條件與產物定量的條件相同，只改變溫度分析條件如下：

烘箱梯度	升溫速率 ($^{\circ}$ C/ min)	次一溫度 ($^{\circ}$ C)	持續時間 (min)	運作時間 (min)
起始	-	200	2.00	2.00
1	20.0	240	16.0	20.0

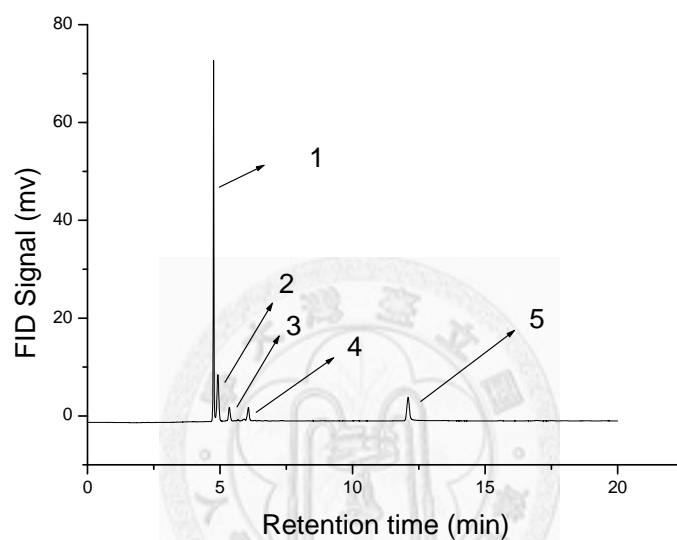


Figure 2-5 : The product species after dehydration of glycerol which were analyzed by GC.

Peak number1 : Acetaldehyde and Acrolein

Peak number 2 : Allyl alcohol and n-butanol

Peak number3 : Hydroxyacetone

Peak number4 : Ethylene glycol

Peak number5 : Glycerol

第三章 結果與討論

3-1 鎢銻氧化物觸媒的鑑定與催化反應

Figure 3-1 是利用直接含浸法將不同量百分比的氧化鎢附載在氧化鋇的表面上，並且段燒至 800°C 在此溫度下維持三個小時的 XRD 繞射光譜圖：

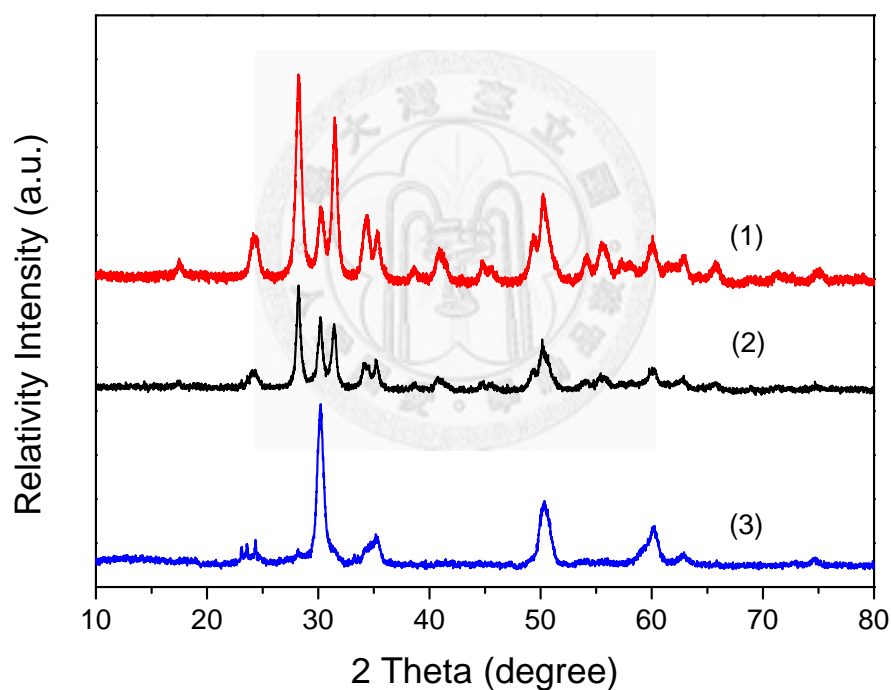


Figure 3-1 : XRD spectra of different tungsten content WZ materials : (1) 6 ; (2) 10 ; (3) 20wt%.

圖中 2 Theta 值為 23.12°，23.59° 和 24.38° 為氧化鎢的單斜晶相 (monoclinic phase) 的特徵峰⁴⁰，由圖中可以觀察到，當氧化鎢的附載量達 20wt% 的時候會明顯觀察到氧化鎢的單斜晶相，這個現象可以得知此時的氧化鎢已經形成足夠大

的結晶生長分布於氧化鋯的表面上。另一方面，而 2 Theta 值為 28.2° 和 31.5° 是屬於氧化鋯的單斜晶相的特徵峰，其繞射強度會隨著氧化鎢的含量增加而減小⁴¹。另外，氧化鎢的含量增加時也會使得氧化鋯的單斜晶相形成介穩定態 (meta-stable) 的四方體晶型 (Tetragonal)，其最強的 2 Theta 繞射峰位置在 30.3°。

Figure 3-2 是 20wt% 氧化鎢附載於氧化鋯上的熱重分析圖 (TGA)，從圖中可以明顯看到，樣品主要失重是發生在室溫到 200°C，此部分的重量損失應該是來自於觸媒表面上物理吸附的水，300°C 以後大致上就沒有其他物質的減少。

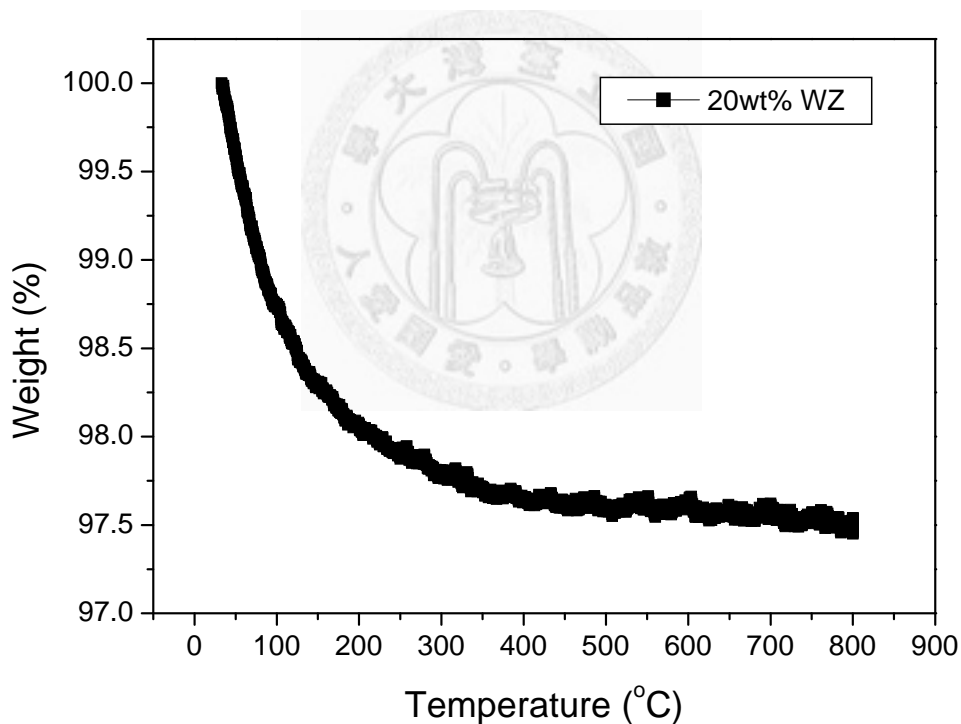


Figure 3-2 : Thermogravimetric analysis of 20wt% WZ under an air atmosphere.

Figure 3-3是直接含浸法所合成的20wt%WZ對甘油氣相脫水反應的反應活性。用40wt%石英砂來代替SBA-15的部分，從Figure 3-3與Figure 3-4可以觀察到，當氧化鎢與氧化鋇利用超臨界乙醇共沉澱法負載於介孔洞SBA-15上，會有較高的甘油轉化率，1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800可維持在百分百的轉化達3個小時，才開始活性下降，而單純的WZ樣品，在經過了6個小時的反應時間之後從81%下降至13%。在20wt%WZ樣品對丙烯醛的選擇率，都維持在50%上下，而負載於介孔洞SBA-15時，選擇率在50%上下。

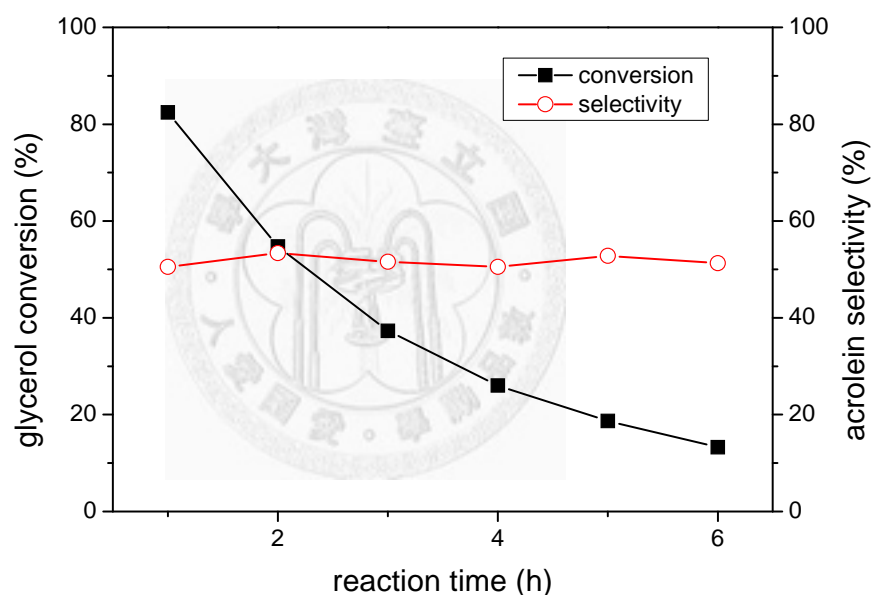


Figure 3-3 : The glycerol conversion and the acrolein selectivity of 20wt%WZ.

Reaction condition : catalysts were physically mixed 40wt% quartz, reaction temperature = 290°C and WHSV = 5 h⁻¹.

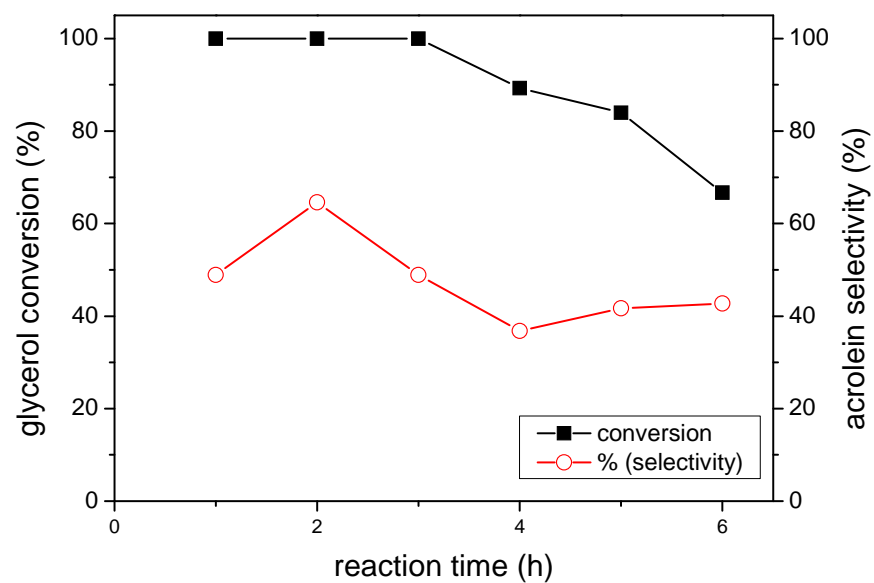


Figure 3-4 : The glycerol conversion and the acrolein selectivity of 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800. Reaction condition : catalysts were physically mixed 40wt% quartz, reaction temperature = 290°C and WHSV = 5 h⁻¹.

3-2 直接含浸法與超臨界乙醇共沉澱法的比較

3-2-1 鎢鋇氧化物附載於介孔洞 SBA-15 載體觸媒鑑定

Figure 3-5 鎢鋇氧化物附載於介孔洞SBA-15的材料上，分別以直接含浸法以及超臨界乙醇共沉澱法所合成的，並鍛燒到800°C 高溫下維持三個小時後，氧化鎢對氧化鋇的重量比值均為0.5，而氧化鋇對SBA-15的重量比值為1，所量測的XRD小角度繞射光圖譜。

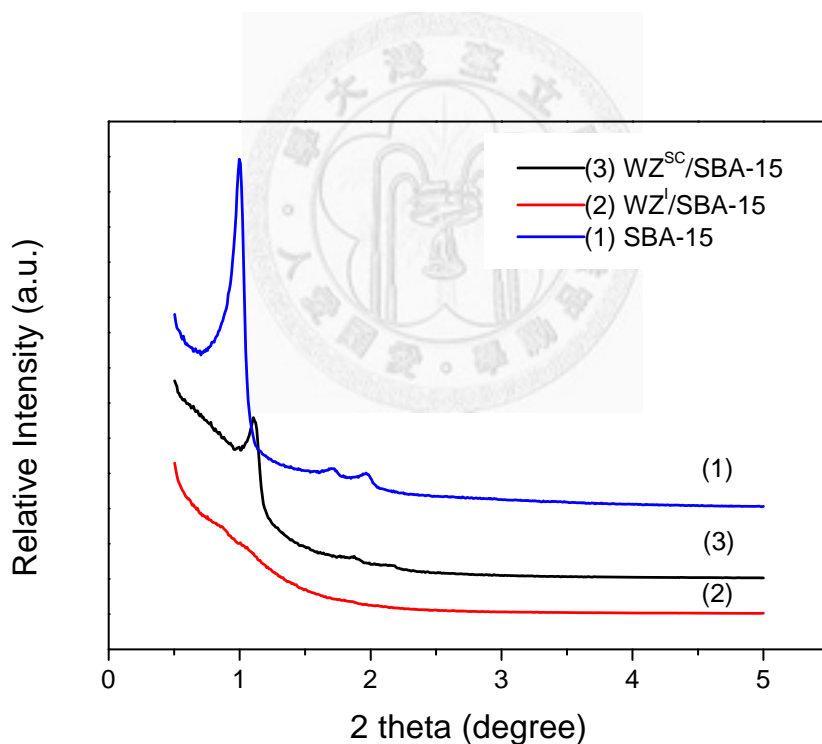


Figure 3-5 : Small angle XRD spectra of (1) SBA-15 ; (2) WZ^I/SBA-15 ; (3) WZ^{SC}/SBA-15.

純的 SBA-15 在低角度的繞射峰是典型六角堆積形狀排列孔洞造成 X 光繞射訊號，三根繞射峰從低到高分別為(100)，(110)和(200)的繞射面，而當負載了 $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ 到介孔洞 SBA-15 材料身上，用直接含浸法合成出來的材料，會讓原本 SBA-15 的(100)的繞射峰，幾乎都快消失不見了；然而用超臨界乙醇共沉澱法所合成出來的材料，會使得原來 SBA-15 的(100)繞射峰強度明顯急遽下降。

Figure 3-6 是高角度 XRD 繞射圖譜。在純的 SBA-15，從高角度的 2 Theta 值從 10 度到 30 度呈現一個寬廣矮胖的訊號，這代表著 SBA-15 是一個非晶相的材料。當我們將氧化鎢和氧化鋯負載於介孔洞 SBA-15 材料上，不論是用直接含浸法或是超臨界乙醇共沉澱法，在 2 Theta 值為 30.3° 都會有氧化鋯 (101)的四方體晶相 (tetragonal phase)的產生， $\text{WZ}^{\text{I}}/\text{SBA-15}$ 的樣品部分則會有生成一小部份的單斜晶相 (monoclinic phase)的氧化鋯結構。在 XRD 圖譜中都會觀察到微微的氧化鎢單斜晶相 (monoclinic phase)的特徵繞射峰 (2 Theta 值為 $23.12^\circ, 23.59^\circ$ 和 24.38°)。

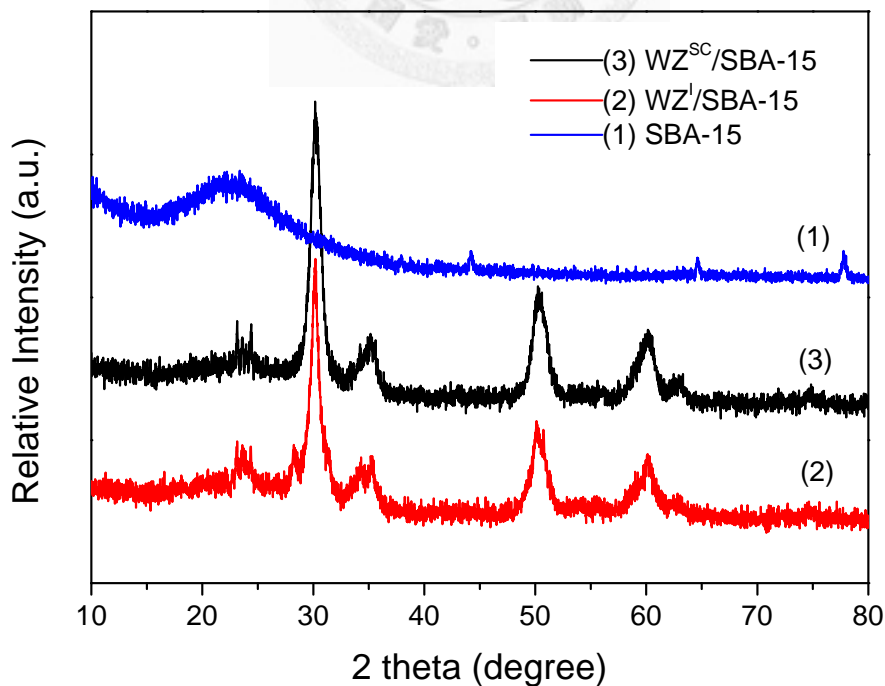


Figure 3-6 : Large angle XRD spectra of (1) SBA-15 ; (2) $\text{WZ}^{\text{I}}/\text{SBA-15}$; (3)

WZ^{SC}/SBA-15.

Table 3-1是介孔洞SBA-15、直接含浸法與超臨界乙醇共沉澱法合成材料，利用氮氣吸附脫附實驗所得的物理化學性質。在純SBA-15的比表面積為815m²/g，孔洞體積為0.90cm³/g而孔洞大小為54Å。不論是利用直接含浸法或是超臨界乙醇共沉澱法將氧化鎢與氧化鋯負載於SBA-15上(WZ^I/SBA-15；WZ^{SC}/SBA-15)，它們的比表面積都明顯下降，分別為100與205m²/g，這代表著我們使用超臨界乙醇共沉澱法的方式合成可以讓兩種金屬氧化物在介孔洞SBA-15載體上分布的更均勻。在孔洞的體積部分，我們可以看到樣品WZ^{SC}/SBA-15的孔洞體積下降至約SBA-15的一半，而WZ^I/SBA-15樣品的孔洞體積卻是下降到0.13cm³/g。這顯示出利用直接含浸法會使得金屬氧化物塞在SBA-15的孔洞之內，因此觸媒材料的比表面積與孔洞體積大幅的下降。這與XRD小角度繞射的訊號所觀察到的現象有相互符合之處。

Table 3-1 : Physicochemical properties of tungsten zirconia supported on SBA-15.

Catalyst	S _{BET} (m ² /g)	V _P (cm ³ /g)	D _P (Å)
SBA-15	815	0.90	54
WZ ^I /SBA-15 ^a	100	0.46	—
WZ ^{SC} /SBA-15 ^a	205	0.13	50

a. WO₃/ZrO₂ =0.5 (wt/wt) ; ZrO₂/SBA-15 =1(wt/wt) ; calcination temperature =800°C.

Figure 3-7 中(a)是沒有切片的 $WZ^{SC}/SBA-15$ ，(b)是沒有切片 $WZ^I/SBA-15$ ，(c)是 $1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800$ 的切片 TEM。在(b)圖中可觀察到鎢鋇氧化物沒有均勻分散在 SBA-15 孔道裡面，幾乎都是在孔到外面；而在(c) $1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800$ 的切片 TEM 中可以觀察到有鎢鋇氧化物進入到介孔材料 SBA-15 的孔道裡面，但也有部分的金屬氧化物顆粒在孔道外。

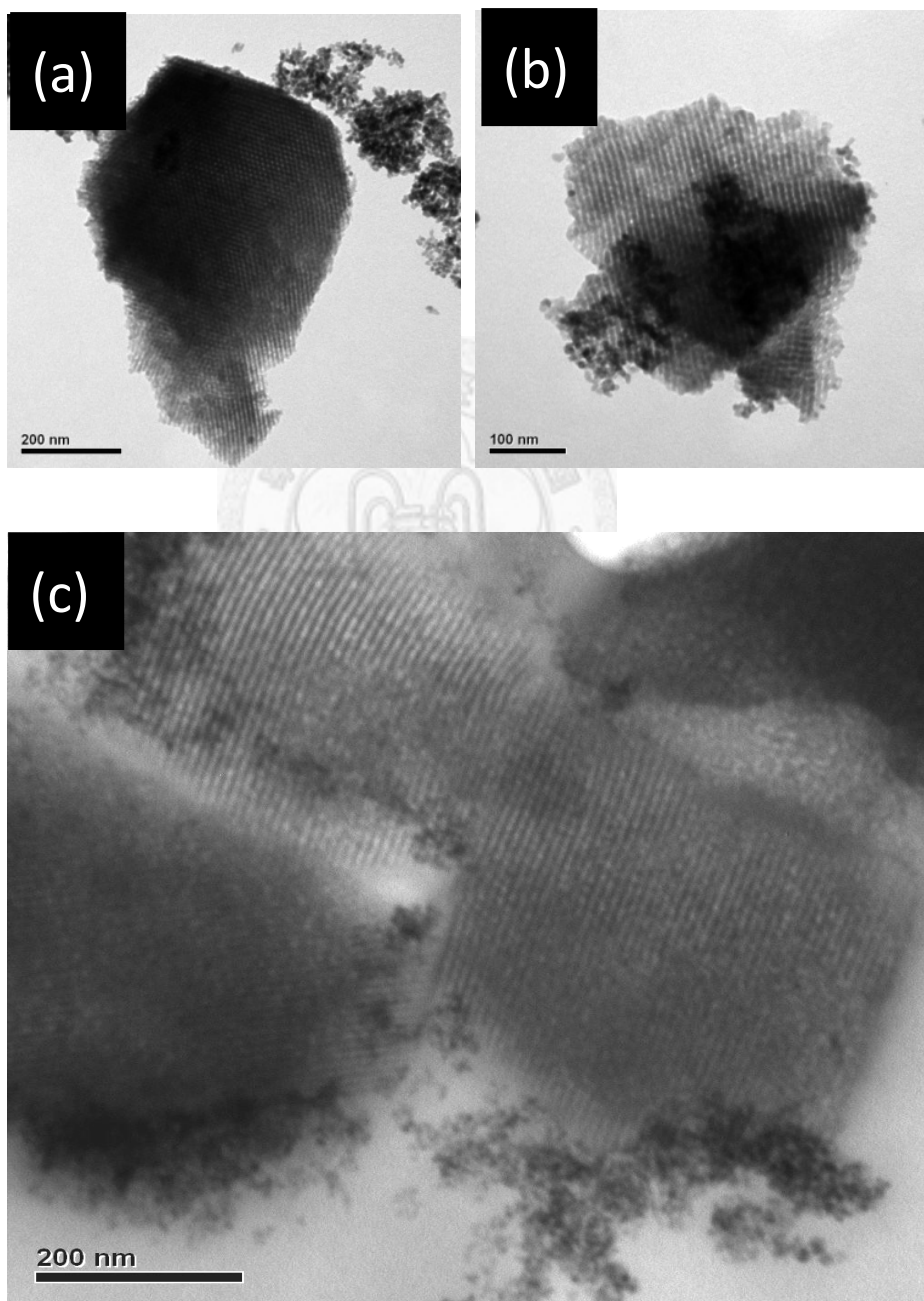


Figure 3-7 : TEM image of (a) $WZ^{SC}/SBA-15$, (b) $WZ^I/SBA-15$, (c) $1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800$

3-2-2 催化反應

Figure 3-8 是氣相甘油脫兩次水反應生成丙烯醛的反應活性，分別在超臨界乙醇共沉澱法和直接含浸法合成的觸媒上反應。1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800 在甘油轉化率的部分，反應初期可以達到百分百的轉化，維持到三個小時後，轉化率開始呈現下降的趨勢，反應時間到 6 個小時的時候轉化率變成 66.7%。這主要是因為反應的過程會有積碳 (coke) 沉積在觸媒表面上，使得觸媒失去活性位置中心而造成反應的轉化率會呈現下降。1-0.5WZ^I/SBA-15-800 由之前的 X 光粉末繞射圖譜以及氮氣吸附脫附實驗知道，氧化鎢與氧化鋁兩種金屬深入載體的孔洞裡面，造成許多孔洞被填滿了，所以它的比表面積與孔洞體積才會變得比 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800 小，因此與氣相的甘油可以接觸的表面產生反應機會也相對的變小，反應活性因而不高，反應轉化率亦隨著時間下降，也是由於積碳所造成的原因。對丙烯醛 (acrolein) 的選擇率而言，1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800 從初期 1 小時 48.9% 到反應末期第 6 小時 42.7%，而 1-0.5WZ^I/SBA-15-800 從初期 1 小時 39% 到反應末期第 6 小時 41.07%。

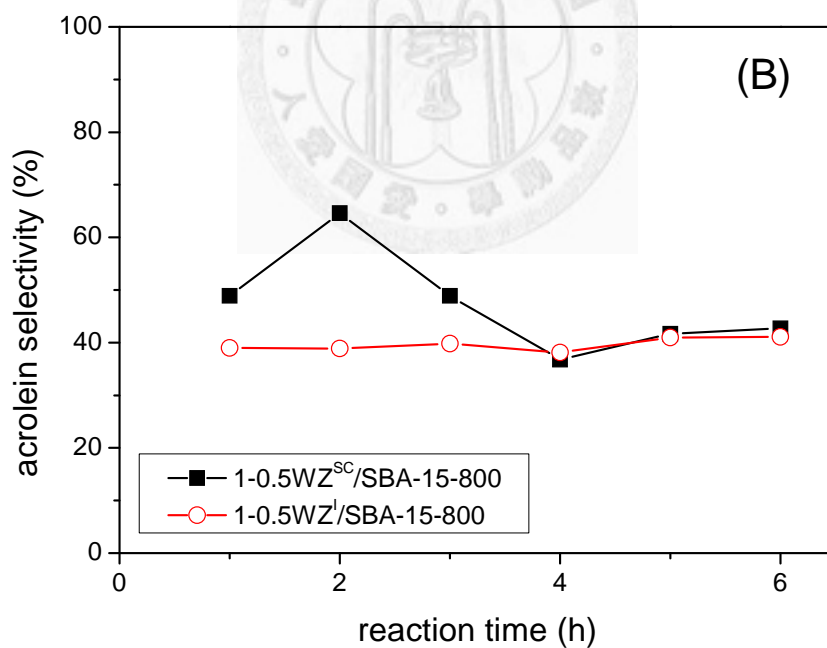
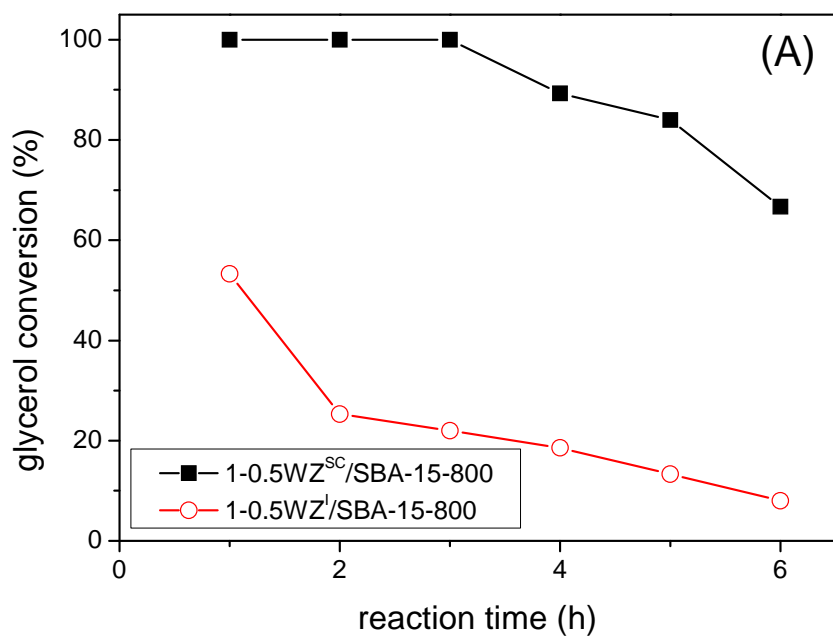


Figure 3-8 : (A) The glycerol conversion and (B) acrolein selectivity over the 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800 and 1-0.5WZ^I/SBA-15-800 samples. Reaction condition : reaction temperature = 290°C and WHSV = 5 h⁻¹.

Table 3-2 是反應第 1 個小時的產物分布狀況。不論是用何種方式合成出來的材料，acrolein 均是主要的產物，丙酮醇 (1-hydroxylacetone) 是另一種副產物，它是甘油脫一次水所生成的物質¹²，反應中也可以偵測到乙醛 (acetaldehyde) 和丙烯醇 (allyl alcohol) 有機物，丙烯醇的選擇率均不高。至於 Unknowns 的部分則是用 100%去扣掉已知的有機物。

Table 3-2 : Product distribution over catalyst which were prepared by direct impregnation and supercritical ethanol coprecipitation at 290 °C and WHSV = 5 h⁻¹.

Catalyst	X ^a (%)	Product selectivity at TOS = 0-1 h (mol%)				
		Acrolein	AD	AA	HA	Unknowns ^b
1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-800	100	49	8.4	0.40	3.3	39
1-0.5WZ ^I /SBA-15-800	53	39	5.9	1.2	10	44

a.The conversion of glycerol. b.Selectivity for unknowns (mol%) = 100 - known products.AD = acetaldehyde ; AA =allyl alcohol ; HA =1-hydroxylacetone

3-3 超臨界乙醇共沉澱合成鎢鋇氧化物附載於介孔洞 SBA-15

3-3-1 合成鍛燒溫度的探討

探討鍛燒溫度對觸媒反應性的影響。Figure 3-9 是用超臨界乙醇共沉澱法所合成的樣品，合成的比例均是 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2=0.5$ 與 $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}=1$ ，以高溫爐鍛燒到 750，800 與 850°C 等不同的溫度所測到的 XRD 小角度繞射圖。在低角度的部分可以看到，鍛燒到越高溫度，SBA-15 的 2D hexagonal (100)、(110)和(200)的繞射強度會越來越小，當鍛燒溫度到 850°C 的時候，SBA-15 的 (110) 和 (200) 的訊號幾乎就消失不見了。

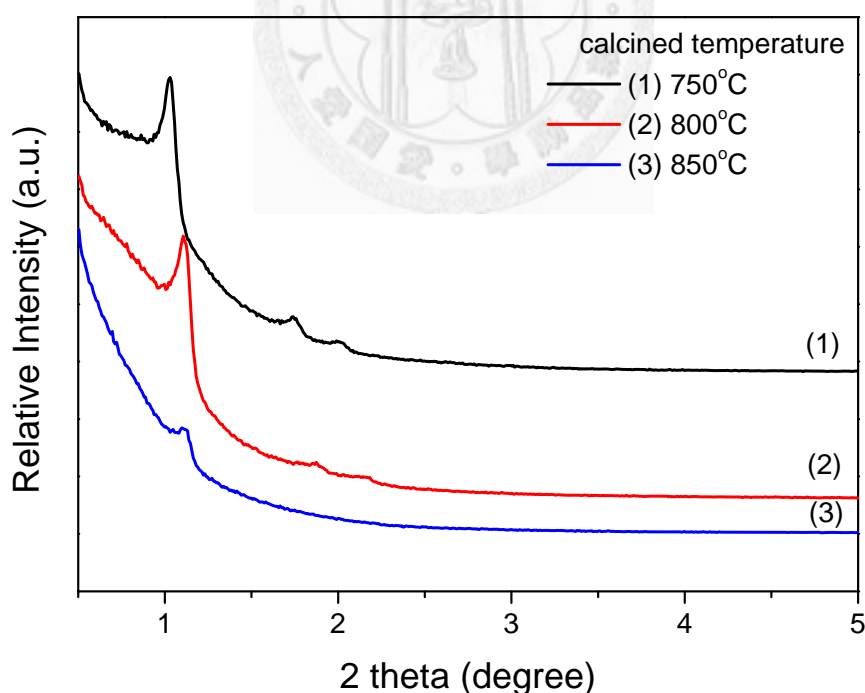


Figure 3-9: Small angle XRD spectra of 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15 with different calcination temperatures : (1) 750°C, (2) 800°C, (3) 850°C.

Figure 3-10 是高角度 XRD 繞射圖譜。在高角度的部分，在 Theta 值為 30.3° 都出現氧化鋯的四方體晶相 (tetragonal phase) 的特徵峰，且隨著鍛燒溫度的上升，氧化鋯的結晶大小也跟著變大。在鍛燒溫度為 750°C 時並不會出現氧化鎢的單斜晶相 (monoclinic phase) 特徵峰，這顯示氧化鎢是均勻的分散在介孔洞 SBA-15 在體上，當溫度鍛燒到 800°C 時，似乎有稍微偵測到氧化鎢的單斜晶相，一直到更高溫的 850°C 時，在 2 Theta 值為 23.12° , 23.59° 和 24.38° 可以明顯看見氧化鎢的單斜晶相特徵繞射峰。因此隨著鍛燒溫度的提升，會使得金屬氧化物的燒結 (sinter) 越明顯。

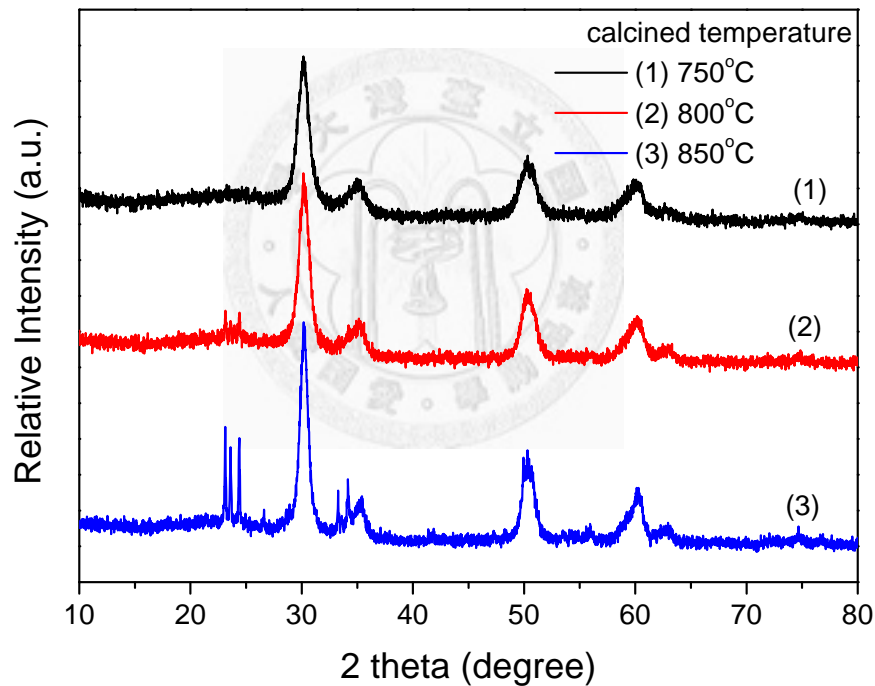


Figure 3-10 : Large angle XRD spectra of 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15 with different calcination temperatures : (1) 750°C , (2) 800°C , (3) 850°C .

Table 3-3 是不同鍛燒溫度下的 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15 樣品的所得到的氮氣吸脫附實驗計算出來的物理性質。可以看到隨著鍛燒溫度的增加，比表面積與孔洞體積也隨著下降，這是由於鍛燒溫度增加，使得氧化鎢與氧化鋁的顆粒大小變大，而造成比表面積下降。

Table 3-3 : Physicochemical properties of 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15 with different calcination temperatures.

Catalyst	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-750	272	0.58
1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-800	205	0.46
1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-850	141	0.36

Figure 3-11 中為固定 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2=0.5$ 與 $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}=1$ ，不同鍛燒溫度下的氮氣吸附脫附等溫曲線，可以觀察到是為類型 IV (type IV) 的曲線，在相對壓力 0.6~0.8 間產生急遽的吸附與脫附並且有遲滯現象。曲線(A),(B),(C)在相對壓力 0.8~1.0 的地方會有另一段的氮氣吸附量快速上升，這是顆粒堆疊之間所造成的吸附現象。

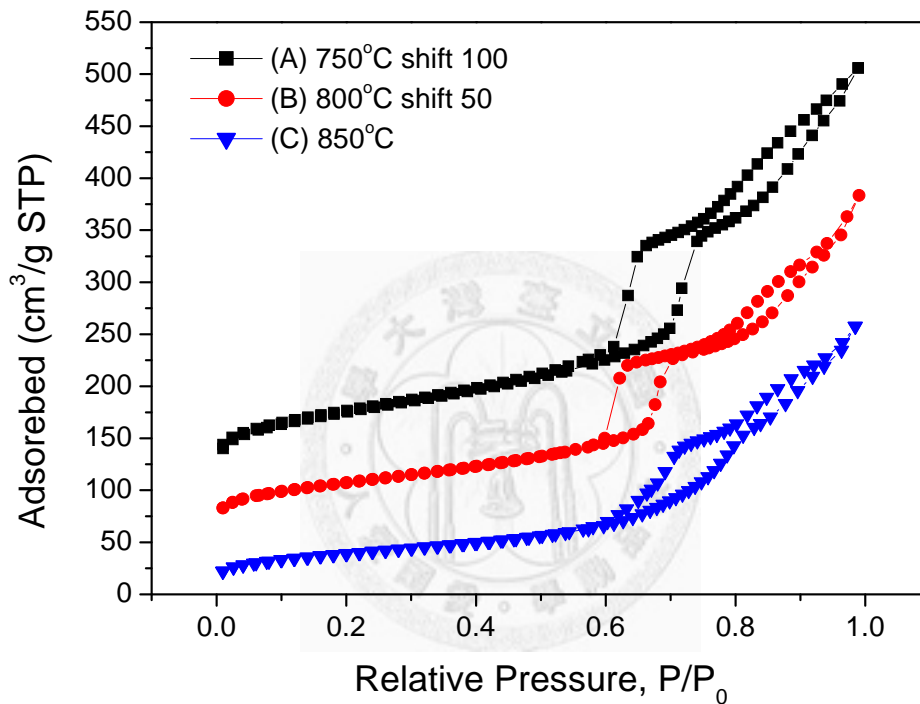
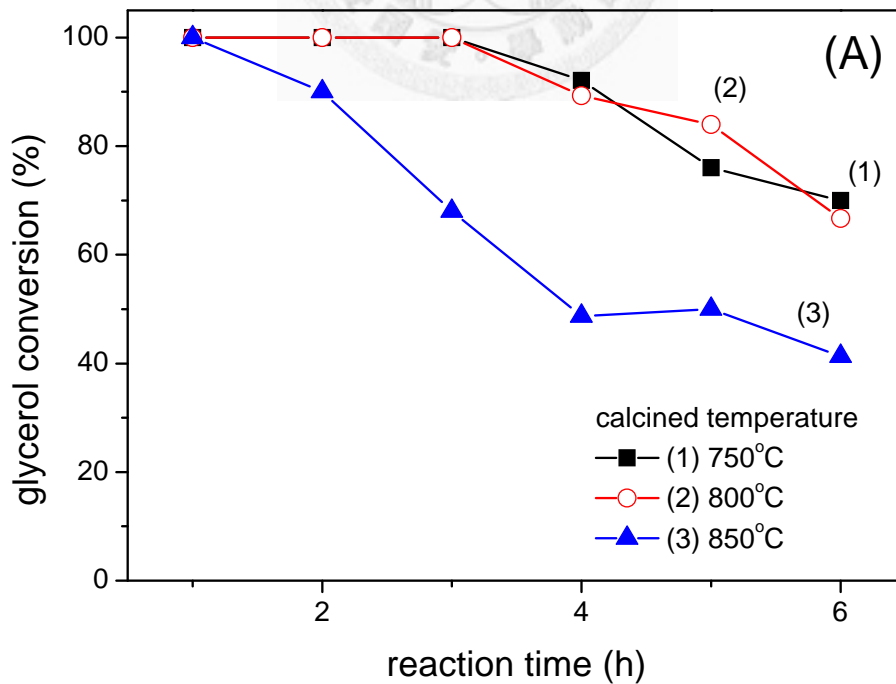


Figure 3-11 : The N_2 adsorption-desorption isotherms of 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15 with different calcination temperatures : (A) 750°C ; (B) 800°C ; (C) 850°C.

Figure 3-12 是氣相甘油脫兩次水反應，分別在不同鍛燒溫度下 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15 觸媒材料的反應活性。圖(A)當中是甘油的轉化率，可以看到 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15 鍛燒溫度在 750°C 與 800°C 下在反應至 3 個小時都可達到百分之百的轉化，反應時間在 3 個小時後均開始下降，下降至約 70% 左右；而鍛燒溫度為 850°C 的樣品，甘油轉化率在第 1 個小時以後就開始下降，下降的幅度大於低溫的鍛燒溫度環境底下，到反應末期時的轉化率只剩下 40% 左右。小的 WO₃ 顆粒均勻的分散在介孔洞 SBA-15 載體上對甘油脫水反應有較好的活性，而大的 WO₃ 結晶似乎活性比較不好。而對丙烯醛的選擇性而言，1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-750 樣品反應初期是 34%，到末期時是 40% 左右；1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800 從初期 1 小時 48.9% 到反應末期第 6 小時 42.7%，而 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-850 從初期 1 小時 48% 到反應末期第 6 小時 47%。



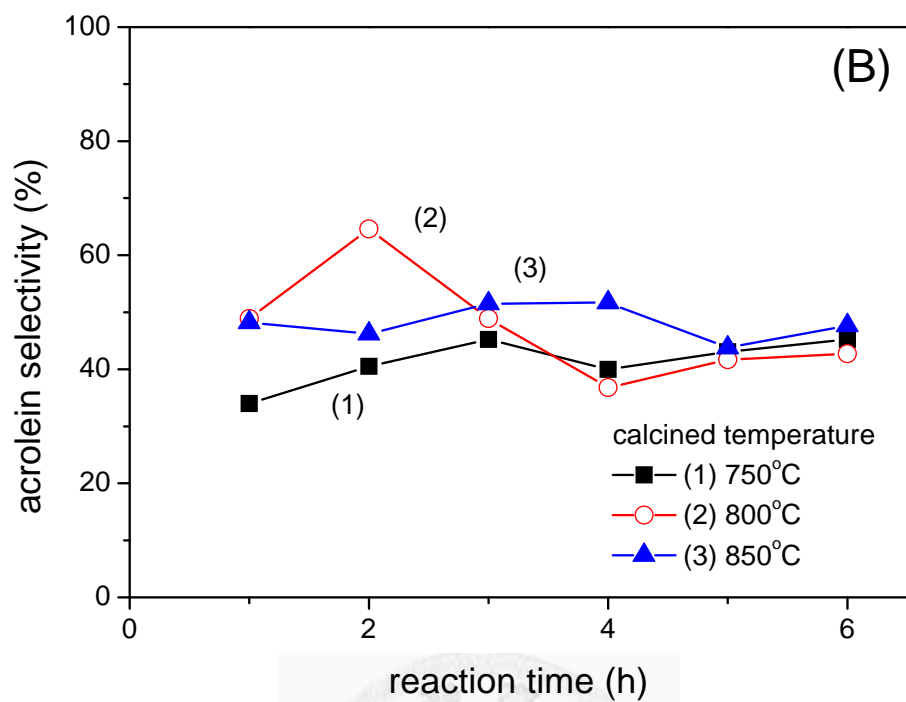


Figure 3-12 : (A) The glycerol conversion and (B) acrolein selectivity over the 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15 with different calcination temperatures (1) 750°C, (2) 800°C, (3) 850°C. Reaction condition : reaction temperature = 290°C and WHSV = 5 h⁻¹.

Table 3-4 是 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15 不同鍛燒溫度下反應 1 個小時的產物分布。在 3 個不同鍛燒溫度，丙烯醛 (acrolein) 都是主要的產物；副產物則是以乙醛 (acetaldehyde)。

Table 3-4 : Product distribution over 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15 with different calcination temperatures. Reaction temperature = 290 °C and WHSV = 5 h⁻¹.

Catalyst	X ^a (%)	Product selectivity at TOS = 0-1 h (mol%)				
		Acrolein	AD	AA	HA	Unknowns ^b
1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-750	100	34	24	0.6	12	30
1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-800	100	49	8.4	0.40	3.3	39
1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-850	100	48	15	1.6	5.8	29

a. The conversion of glycerol. b. Selectivity for unknowns (mol%) = 100 - known products. AD = acetaldehyde ; AA = allyl alcohol ; HA = 1-hydroxyacetone

3-3-2 鎢鋯氧化物之間比例與介孔洞 SBA-15 的探討

Figure 3-13 是固定 ZrO_2 對 SBA-15 的比例為 1.0，改變 WO_3 對 ZrO_2 的比例，從 0.3 到 0.6 以每 0.1 為一個間隔的重量比例，利用超臨界乙醇共沉澱法合成出來觸媒的 XRD 小角度繞射圖譜。在圖譜中可以觀察到，屬於 SBA-15 hexagonal 排列的繞射峰 (100)、(110)和(200)。

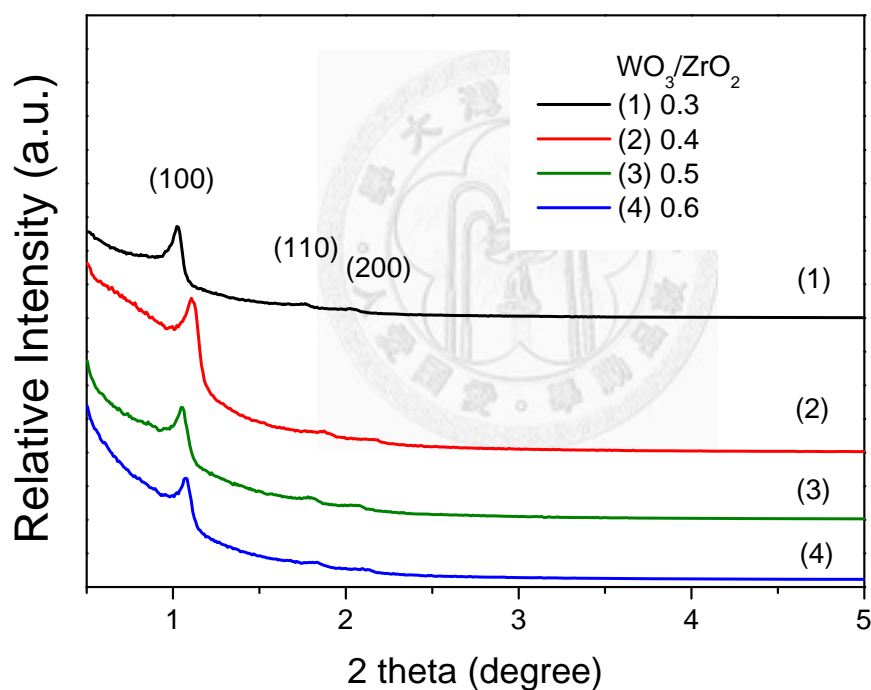


Figure 3-13 : Small angle XRD spectra of WZ^{SC}/SBA-15-800 catalysts with the different WO_3 to ZrO_2 weight ratios and ZrO_2 to SBA-15 weight ratio were equal to 1.0.

Figure 3-14 是 XRD 高角度繞射圖。在高角度的部分，對 ZrO_2 而言都是形成四方體晶相 (tetragonal phase) 的結構，繞射強度並不會隨著氧化鎢的增加而增加，另外此繞射峰的半高寬亦不會改變。而 2θ 值在 23 到 25 度之間的是 WO_3 的單斜晶相 (monoclinic phase) 的繞射峰訊號，在 WO_3 對 ZrO_2 的比例為 0.5 時，達一個臨界狀態，此時氧化鎢特徵峰訊號不甚明顯。達到比例為 0.6 時，就會在 2θ 23.12°, 23.59° 和 24.38° 出現很強的特徵峰。

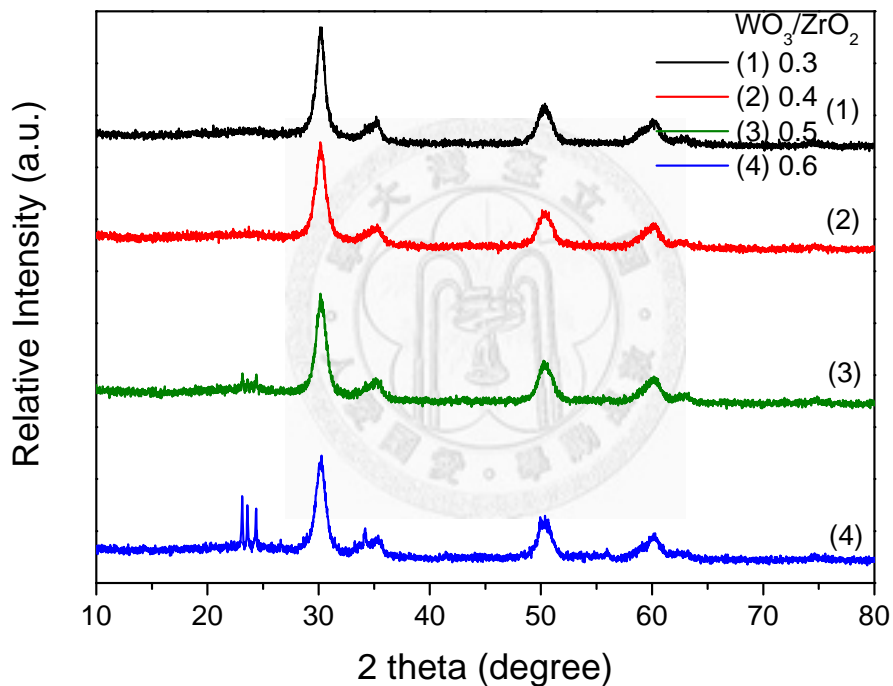


Figure 3-14 : Large angle XRD spectra of $WZ^{SC}/SBA-15-800$ catalysts with the different WO_3 to ZrO_2 weight ratios and ZrO_2 to SBA-15 weight ratio were equal to 1.0.

Figure 3-15 是氧化鎢與氧化鋯附載於介孔洞 SBA-15 上， WO_3/ZrO_2 比值為 0.5， $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 比值為 1.0 的熱重分析圖 (TGA)。從圖中可以明顯看到，樣品主要失重是發生在室溫到 200°C ，此部分的重量損失應該是來自於觸媒表面上物理吸附的水， 350°C 以後大致上就沒有其他物質的減少。重量損失的量從 100% 降至 96%，大於沒有 SBA-15 當作載體的鎢鋯氧化物($\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$)。

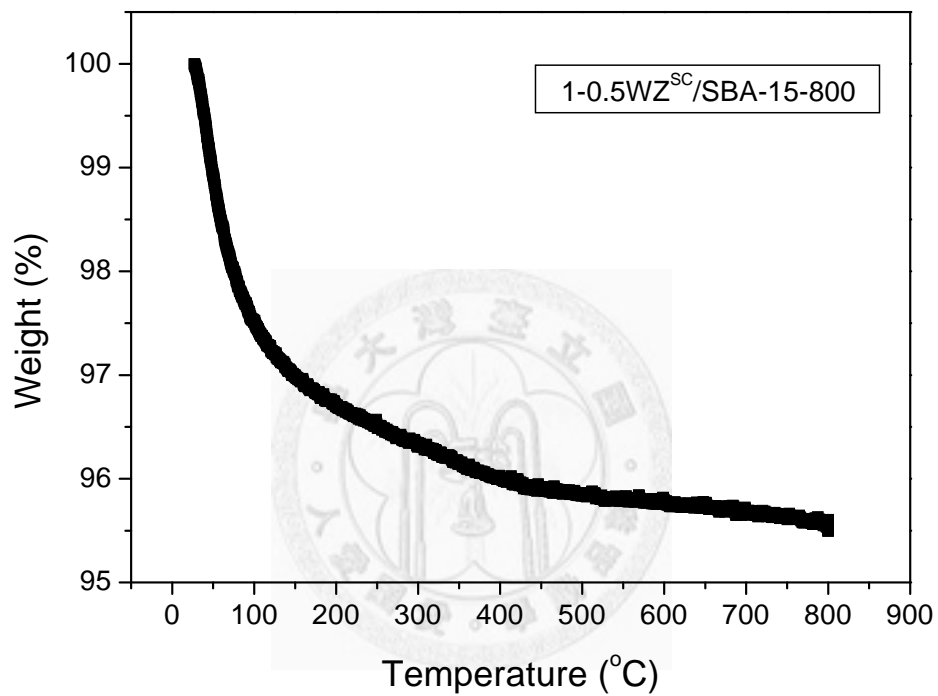


Figure 3-15 : Thermogravimetric analysis of $1\text{-}0.5\text{WZ}^{\text{SC}}/\text{SBA-15-800}$ under an air atmosphere.

Table 3-5 為不同成分比例的氧化鎢與氧化鋯用超臨界乙醇共沉澱法負載在介孔洞 SBA-15 上所得到的氮氣吸附脫附實驗計算出來的物理性質。隨著氧化鎢與氧化鋯負載在 SBA-15 載體上，比表面積與孔洞體積都明顯下降，另一方面隨著氧化鎢對氧化鋯的重量比例增加時，比表面積也跟著下降，至於孔洞體積大小平均在 $0.46 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

Table 3-5 : Physicochemical properties of WZ/SBA-15-800 sample with the different WO_3 to ZrO_2 weight ratios and ZrO_2 to SBA-15 weight ratio were equal to 1.0.

Catalyst	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{P}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$D_{\text{P}}(\text{\AA})^{\text{a}}$
SBA-15	815	0.90	54
1-0.3WZ ^{SC} /SBA15-800	256	0.44	48
1-0.4WZ ^{SC} /SBA15-800	249	0.48	50
1-0.5WZ ^{SC} /SBA15-800	205	0.46	50
1-0.6WZ ^{SC} /SBA15-800	203	0.46	53

^a calculated from desorption branch

Figure 3-16 中 $ZrO_2/SBA-15$ 固定為 1.0 而 WO_3/ZrO_2 分別為 0.3~0.6，以每 0.1 為一個間隔的重量比例增加的氮氣吸附脫附等溫曲線圖，可以發現為類型 IV (type IV) 的曲線，在相對壓力 0.55~0.8 間產生急遽的吸附與脫附並且有遲滯現象。氧化鎢與氧化鋯負載於介孔洞 SBA-15 載體上，在相對壓力 0.8~1.0 的地方也會有另一段氮氣吸附量的快速上升，這是顆粒之間造成的吸附現象。Figure 3-17 是用 BJH 方式計算孔洞大小的分佈圖。

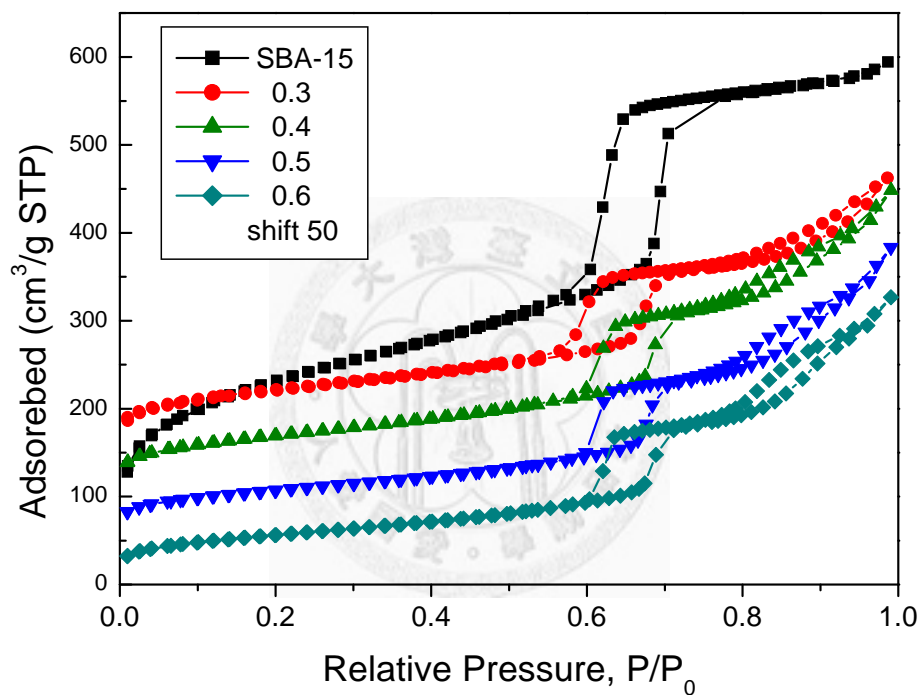


Figure 3-16 : The N_2 adsorption-desorption isotherms of the $WZ^{SC}/SBA-15-800$ with the different WO_3 to ZrO_2 weight ratios from 0.3 to 0.6 and the ZrO_2 to SBA-15 weight ratio were equal to 1.0.

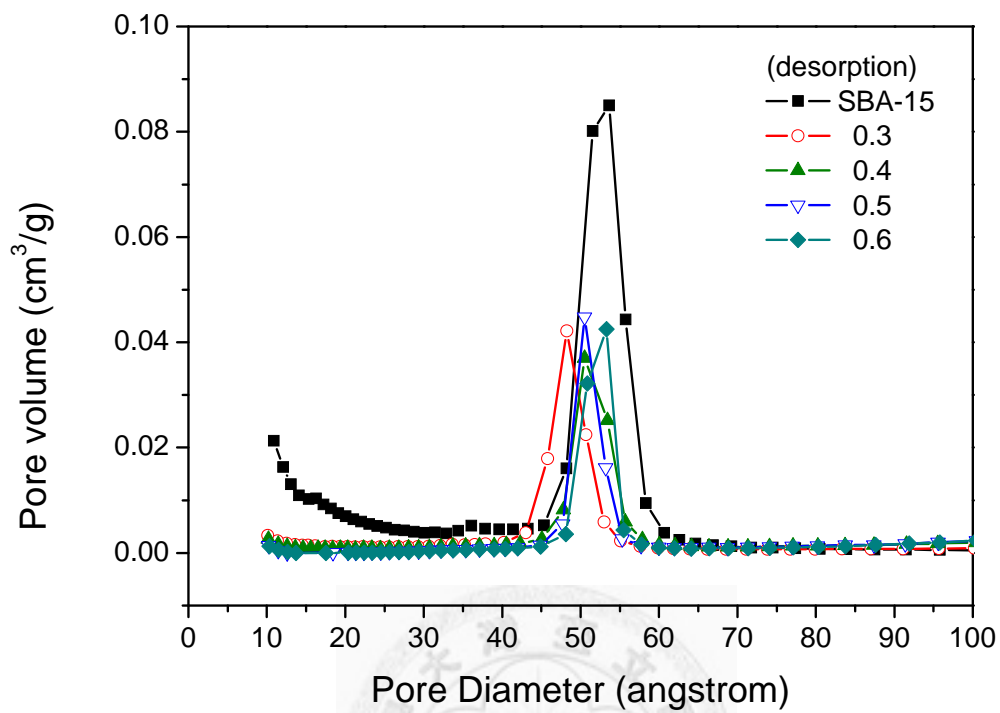
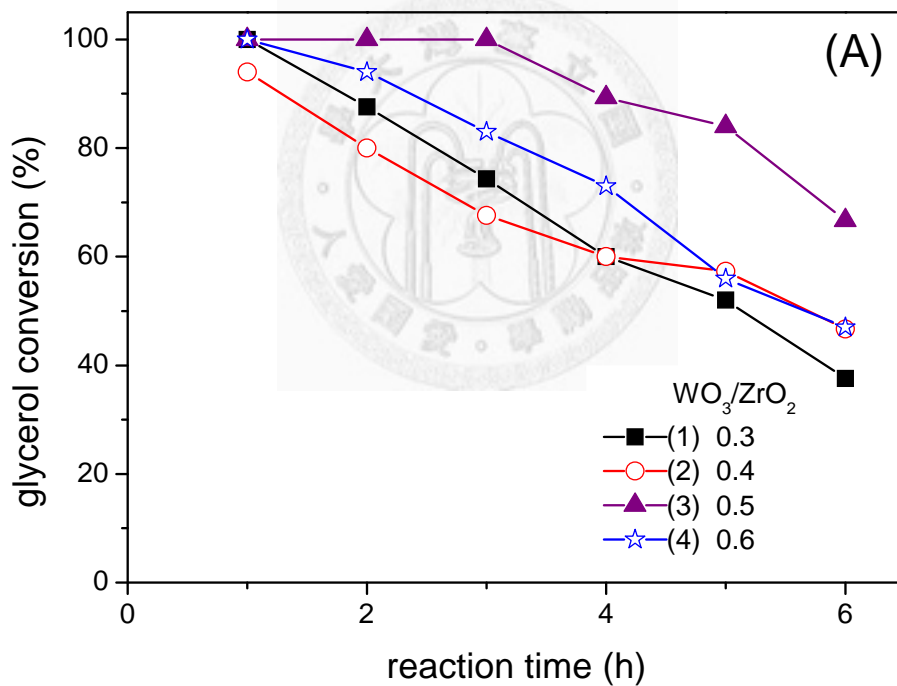


Figure 3-17 : The pore size distributions of the WZ^{SC}/SBA-15-800 with the different WO₃ to ZrO₂ weight ratios from 0.3 to 0.6 and the ZrO₂ to SBA-15 weight ratio were equal to 1.0.

Figure 3-18 是利用超臨界乙醇共沉澱合成的觸媒，改變不同的 WO_3/ZrO_2 比例，從 0.3~0.6 以每 0.1 為間隔單位增加，固定 $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 比例為 1.0，對氣相甘油脫水反應的轉化率與丙烯醛 (acrolein) 的選擇率對時間的變化圖。在甘油轉化率的表現上，不論是 多少 WO_3/ZrO_2 比例合成的觸媒，在反應地 1 個小時均可達到 90% 以上，以 WO_3/ZrO_2 比值為 0.5 的觸媒表現為最好，反應末期還可維持在 70% 左右，轉化率的下降只要是因為積碳現象的產生，將觸媒活性位置給覆蓋以致活性均開始下降。丙烯醛的選擇性部分，不論是 多少 WO_3/ZrO_2 比例合成的觸媒，都維持在 40%~60% 範圍之內。



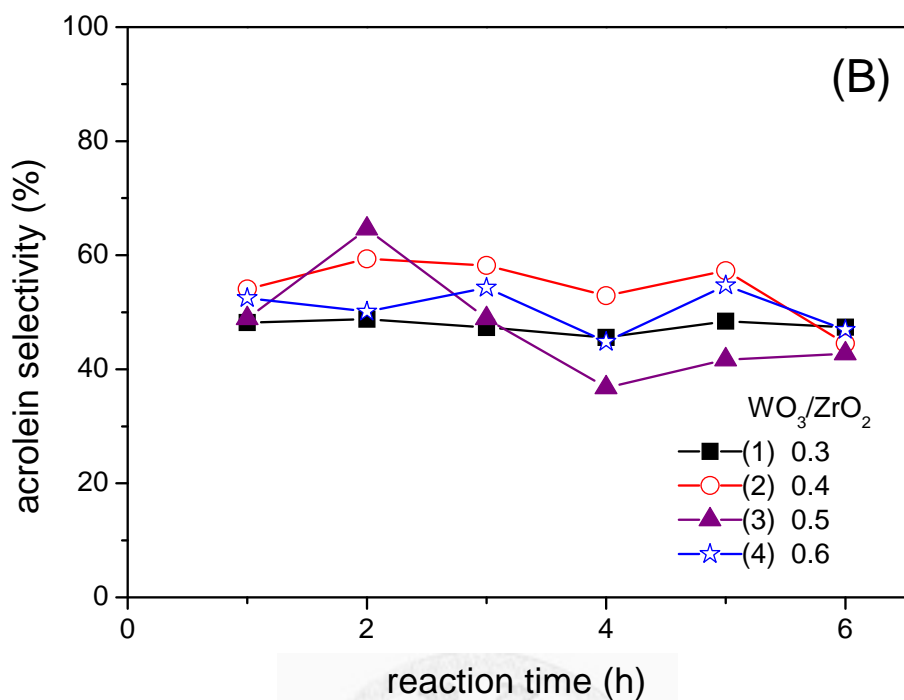


Figure 3-18 : (A) The glycerol conversion and (B) acrolein selectivity over the WZ^{SC}/SBA-15-800 catalysts with different WO₃ to ZrO₂ weight ratios and the ZrO₂ to SBA-15 weight ratio were equal to 1.0. Reaction condition : reaction temperature = 290°C and WHSV = 5 h⁻¹.

Table3-6 是改變不同的 WO₃/ZrO₂ 比例，，固定 ZrO₂/SBA-15 比例為 1.0，利用超臨界乙醇共沉澱法合成樣品，在反應初期時的產物分佈。不論是以多少 WO₃/ZrO₂ 比例合成的觸媒，都可以觀察到丙烯醛 (acrolein) 是為主要產物，選擇率可達到 50% 上下，反應脫一次水的丙酮醇 (1-hydroxylacetone) 與乙醛是為兩種主要的副產物，至於未知部分的选择率，則是利用 100% 扣掉已知物的選擇率所得到的。

Table 3-6 : Product distribution over WZ^{SC}/SBA-15-800 with different WO₃ to ZrO₂ weight ratios and the ZrO₂ to SBA-15 weight ratio were equal to 1.0. Reaction temperature = 290 °C and WHSV = 5 h⁻¹.

Catalyst	X ^a (%)	Product selectivity at TOS = 0-1 h (mol%)				
		Acrolein	AD	AA	HA	Unknowns ^b
1-0.3WZ ^{SC} /SBA-15-800	100	48	14	1.4	6.1	30.5
1-0.4WZ ^{SC} /SBA-15-800	94	54	7.4	1.1	8.1	29.4
1-0.5WZ ^{SC} /SBA-15-800	100	49	8.4	0.40	3.3	39
1-0.6WZ ^{SC} /SBA-15-800	100	52	14	1.4	3.3	29.3

a. The conversion of glycerol. b. Selectivity for unknowns (mol%) = 100 - known products. AD = acetaldehyde ; AA = allyl alcohol ; HA = 1-hydroxyacetone

3-3-3 Weight Hourly Space Velocity 對反應的影響

Figure 3-19 和 Figure 3-20 是以 $1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800$ 為觸媒，利用針筒注射器改變不同的甘油 WHSV (weight hourly space velocity) 觸媒活性表現，分別為 8.3 h^{-1} , 5 h^{-1} 和 2.5 h^{-1} ，以 $WHSV=5\text{ h}^{-1}$ 來說，是以 10 wt% 的甘油水溶液為進料物質，每個小時注入 15 mL 的水溶液，經由氮氣為載流氣體經過觸媒，換言之，每個小時會有 1.5g 的甘油經過 300 mg 的觸媒，最後除以觸媒重量，就可以得到反應的 WHSV。

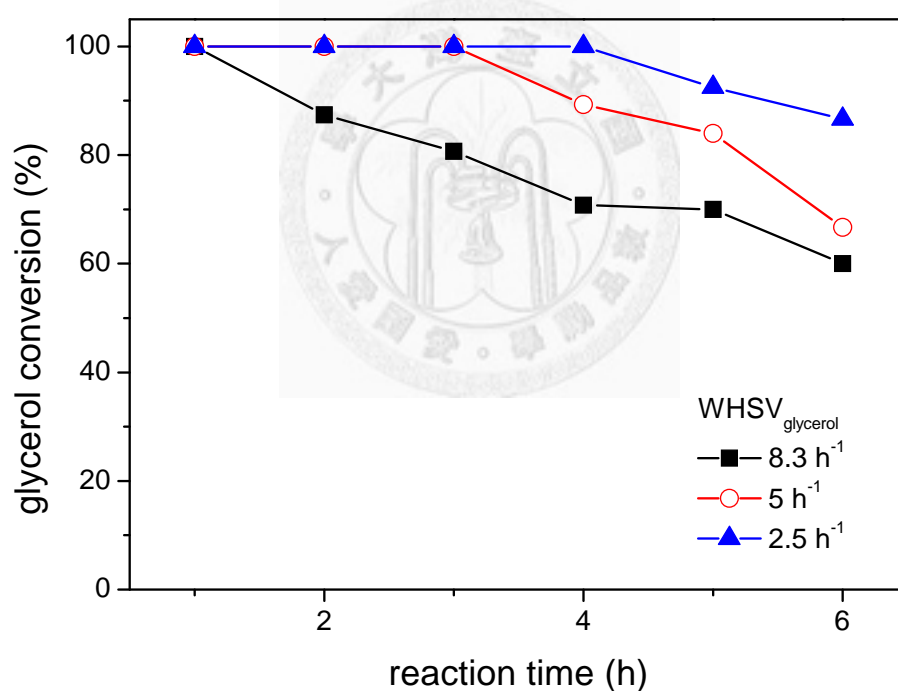


Figure 3-19 : The glycerol conversion of $1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800$ with different $WHSV_{glycerol}$. Reaction condition : reaction temperature = 290°C .

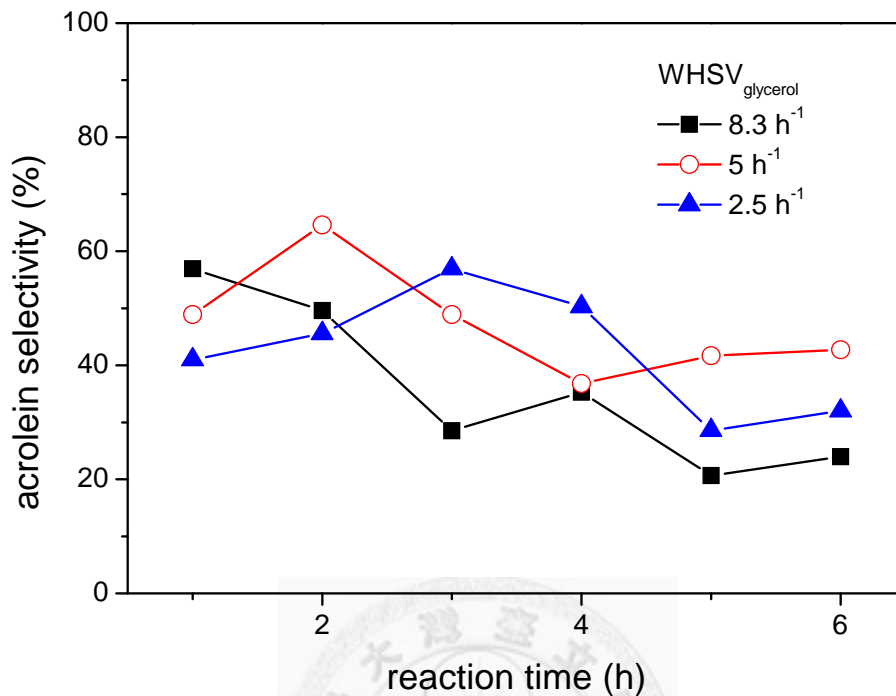


Figure 3-20 : The acrolein selectivity of 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800 with different WHSV_{glycerol}. Reaction condition : reaction temperature = 290°C.

在甘油轉化率的部分，在甘油 WHSV 為 8.3 的時候，反應隨時間每個小時都呈現下降的趨勢，從反應初期第 1 個小時的 100% 到第 6 個小時的 60%。降低甘油 WHSV 時，可以觀察到明顯的提高了甘油轉化率，使得甘油可以完全轉化為持 3 個小時，在 WHSV=5 h⁻¹ 的條件下，最後反應末期轉化率是為 70%，而 WHSV=2.5 h⁻¹ 則隨時間變化最後是為 86%。

在丙烯醛選擇率的部分，可以看到在 WHSV = 2.5 h⁻¹ 與前 4 個小時轉化率為 100% 的條件底下，從反應初期為 40% 開始上升至 57%，到最後積碳產生則使得選擇率變為 30%。在 WHSV = 5 h⁻¹，從初期 49% 到最後第 6 個小時為 43%，而 WHSV = 8.3 h⁻¹ 下，則變化最大，到最後選擇率只剩下 24%。

Figure 3-21 是以 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800 為反應觸媒，每個小時針筒注射 15 mL 的甘油水溶液，而改變的部分則是 carrier gas 氮氣的流速，分別為 30 mL/min 和 50 mL/min 做比較所得到的甘油轉化率的圖譜。

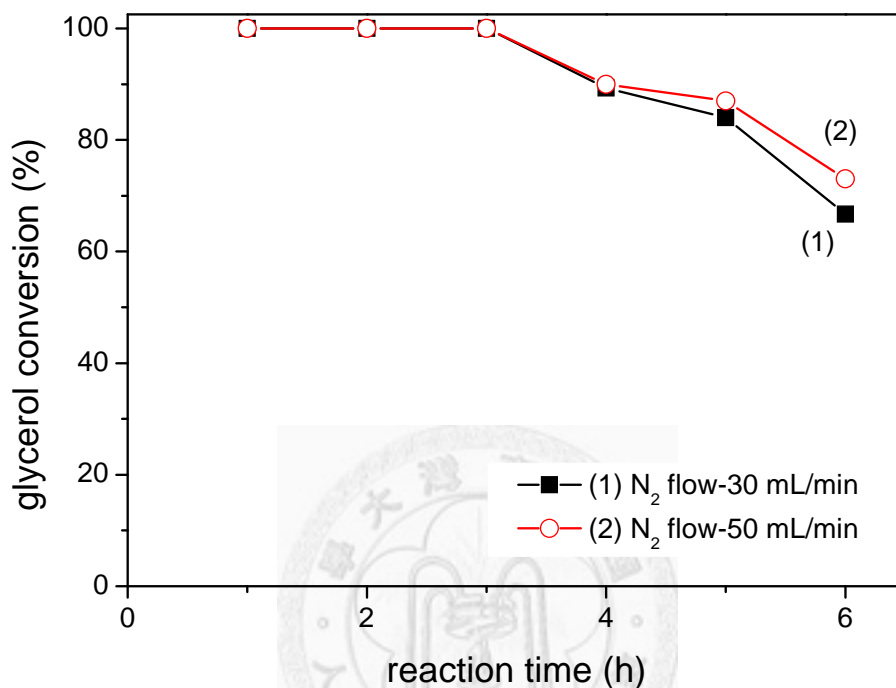


Figure 3-21 : The glycerol conversion of 1-0.5WZSC/SBA-15-800 with different carrier gas flow rate. Reaction condition : reaction temperature = 290°C.

當提升氮氣的流速時，觸媒失活的速度有明顯的下降，這表示當生成物生成時不會有太多的時間可以停留在觸媒表面上，造成觸媒表面積碳，使得反應很快地就失去活性。Figure 3-22 則是對丙烯醛的選擇率，當提高氮氣流速時，選擇率的部分也可維持在 40%~50%之間。

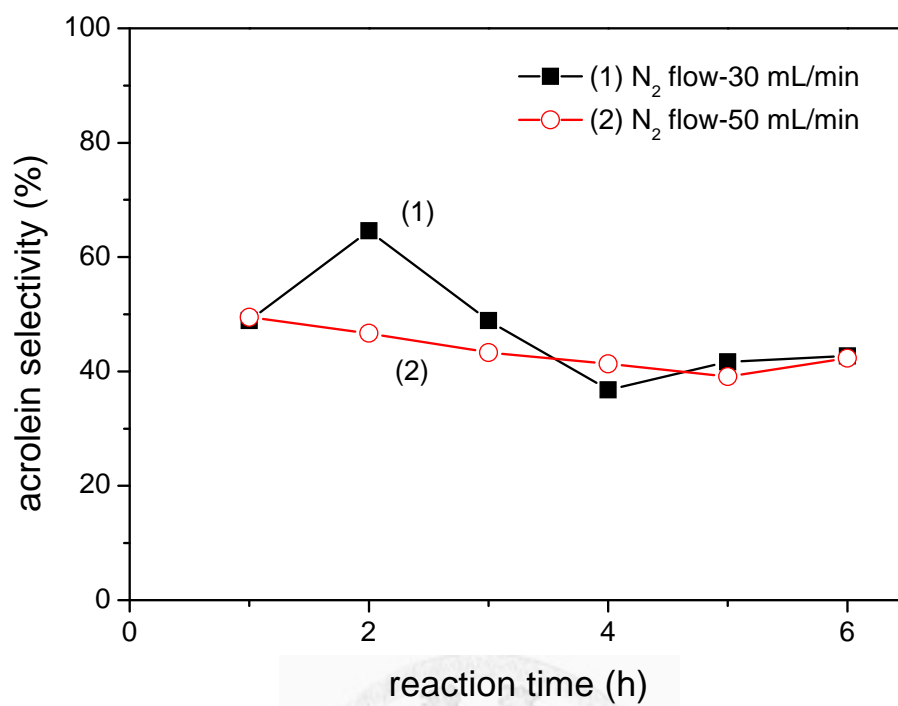


Figure 3-22 : The acrolein selectivity of 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800 with different carrier gas flow rate. Reaction condition : reaction temperature = 290°C.

3-3-4 氫氣對反應活性的探討

在氣相甘油脫水反應的實驗當中，發現樣品隨著時間會有失去活性的現象，Figure 3-23 是 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800 觸媒在沒有氫氣的環境底下所做的反應活性，針筒注射器以每個小時 25 mL 進料。反應第一個小時可達百分百的轉化，但之後隨著時間反應開始下降。本實驗室的李文超學長⁴²，在正戊烷的異構化反應當中，通入了氫氣，使得樣品活性增加可維持高度的轉化率，氫氣的角色有助於積碳 (coke) 的減少，也讓反應衰退的狀況不會太快失去它應有的催化效能。於是在氣相甘油脫水的實驗當中也試著通入氫氣。

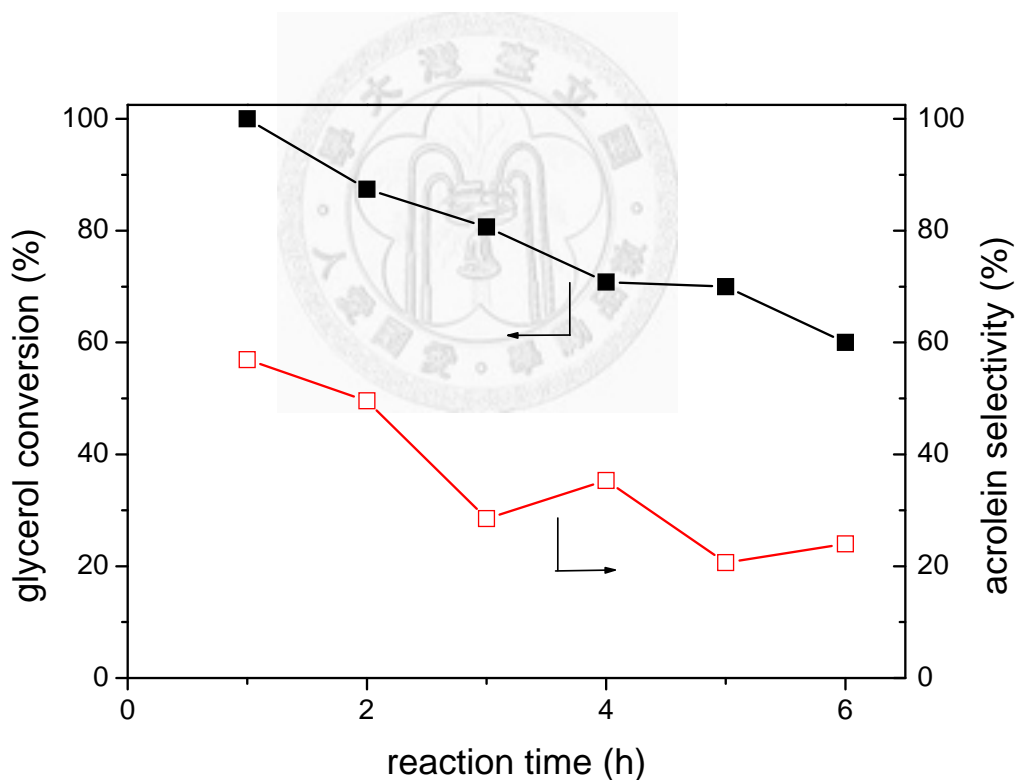


Figure 3-23 : The dehydration of glycerol activity profile of 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800 catalyst under absence hydrogen. Reaction condition : reaction temperature = 290°C and WHSV = 8.3 h⁻¹.

在 Figure 3-24 當中(1)是 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800 觸媒只利用氮氣當載流氣體進行反應，(2)是反應前的預處理階段，已經通有氮氣 30 mL/min 和氫氣 4 mL/min，使反應甘油水溶液進料氣化時，已在有氫氣的環境底下反應。可以觀察到在通有氫氣的環境底下，並沒有達到可以維持或提高甘油的轉化率，反應至最後第 6 個小時轉化率只剩下 60%，與不通氫氣狀況下相差無幾。

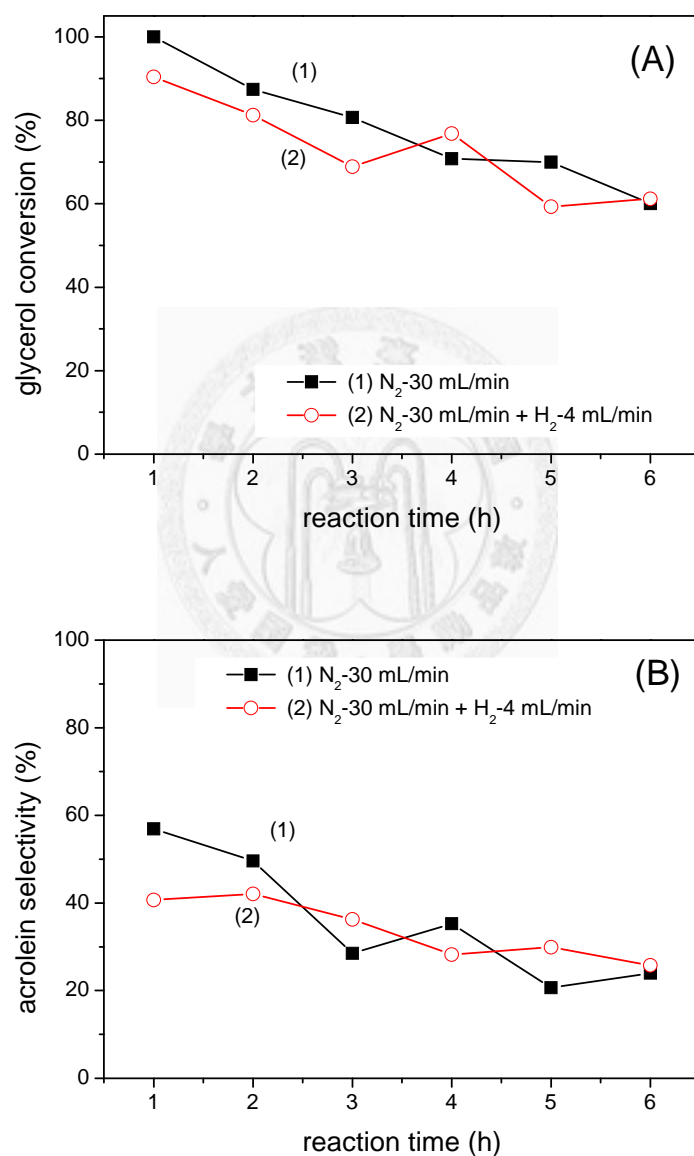


Figure 3-24 : (A) The glycerol conversion and (B) acrolein selectivity over the 1-0.5WZ^{SC}/SBA-15-800 catalyst under (1) absence hydrogen,(2)N₂ and H₂. Reaction condition : reaction temperature : 290°C and WHSV=8.3 h⁻¹.

第四章 結論

合成出將鎢銻氧化物負載於介孔洞 SBA-15 上，將其應用在甘油氣相脫水反應當中。以 SBA-15 當作載體可以合成出比表面積更高的鎢銻氧化物，其反應活性也比無載體的觸媒材料來得好。從合成方式：直接含浸法與超臨界乙醇共沉澱法將鎢銻氧化物負載於介孔洞 SBA-15 上，可以知道使用超臨界乙醇共沉澱法可以合成出反應活性比較高的觸媒，因利用超臨界狀態使得氧化鎢與氧化銻分散更好，以至於比表面積與孔洞體積都大於直接含浸法。

在不同的鍛燒條件底下，可以知道高溫鍛燒環境情況，會使得氧化鎢結晶的生成，而使得反應活性迅速失去活性。在氧化鎢與氧化銻的重量比例可以得到以 $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2 = 0.5$ 而且 $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15} = 1$ 鍛燒溫度為 800°C 合成的觸媒材料，是表現出最好的催化活性。不論是鍛燒溫度或是氧化鎢與氧化銻的比例探討，都可以得到丙烯醛 (acrolein) 為主要的產物。

改變氮氣的流速，可觀察到觸媒失活的速度降低，這表示反應物的濃度被稀釋而減少在觸媒表面積碳(coke)的量。添加氮氣的條件底下，可以得知氮氣並不會幫助我們的觸媒增加其轉化率。

參考文獻

1. F. D. Gunstone, M. D. Heming, *Lipid Technol*, **2004**, 16, 177.
2. M. Paglario, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. D. Pina, *Angew Chem.*, **2007**, 29, 4516.
3. W. G. Etzkorn, S. E. Pedersen, T. E. Snead, *Kirk-Othmer Encycl Chem Technol* **2002**, 1, 265
4. S. Mourey, *Info Chim Mag*, **1999**, 412, 90
5. K. Weissmermel, H. J. Arpe, *Industrielle organische chemie*, Wiley-VCH, **1994**, 310, Weinheim
6. P. Sabatier, G. Gaudion, *Comptab Rend*, **1918**, 166, 1033
7. French Patent 695,931 **1930** to Schering-Kahlbaum AG
8. H. E. Hoyt, T. H. Manninen, US Patent 2,558,520 to US Industrial Chemicals Industrial Chemicals Inc **1948**.
9. A. Neher, T. Haas, D. Arntz, H. Klenk, W. Girke, US Patent 5,387,720 to Degussa AG **1995**.
10. X. Z. Li, CN Patent 101,070,276 A to Shanghai Huayi Acrylic Acid Co **2007**.
11. E. Tsukuda, S. Sato, R. Tajahashi, T. Sodesewa, *Cat Comm*, **2007**, 8, 1349.
12. S. H. Chai, H. P. Wang, Y. Liang, B. Q. Xu, *Green Chem*, **2007**, 9 1130.
13. S. H. Chai, H. P. Wang, Y. Liang, B. Q. Xu, *J. Catal.*, **2007**, 250, 342.
14. M. Hino, K. Arata, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 6439.
15. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, 54, 2721.
16. M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc. Commun.*, **1990**, 851.
17. M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc. Commun.*, **1987**, 1259
18. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*,

1992, 359, 710

19. J. S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10834.
20. A. Sayari, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1840.
21. R. Neumann, K. Khenkin, *Chem. Commun.*, **1996**, *23*, 2643
22. M. Hartmann, A. popll, L. Kenvan, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 9906.
23. R. C. Hayward, P. A. Henning, B. F. Chemlka, G.D. Stucky, *Micropor. Mesopor. Mater.* , **2001**, *44*, 619.
24. F. Marlow, M. D. McGehee, D. Zhao, B. F. Chmelka, G. D. Syucky, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 632.
25. J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 56.
26. P. S. Goyal, V. K. Aswal, *Current Sci.*, **2001**, *80*, 25.
27. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Niham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **2**, **1976**, *72*, 1525.
28. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Niham, *Biochim. Biophys. Acta*, **1977**, *470*, 185
29. S. T. Hyde, *Pure Appl. Chem.*, **1992**, *64*, 1617.
30. A. Fogden, S. T. Hyde, G. J. Lundberg, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1991**, *87*, 949.
31. Charles Tanford, *The Hydrophobic Effect*, 2nd ed., Wiley : New York, 1980.
32. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chemlka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, *279*, 548.
33. J. G. Santiesteban, J. C. Vartuli, S. Han, R. D. Bastian, C. D. Cheng, *J. Catal.*, **1997**, *168*, 431.
34. W. Sun, L. Xu, Y. Chu, and W. Shu, *J. solloid interface sci.*, **2003**, *266*, 99.

35. J. C. Vartuli, J. G. Santiesteban, P. Traverson, N. C. Martinez, C. D. Chang, S. A. Stevenson, *J. Catal.* **1999**, 187, 131.
36. D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Igoesia, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 630.
37. X. R. Ye, Y. Lin, C. Wang, M. H. Engelhard, T. Wang and C. M. Wai, *J. Mater. Chem*, **2004**, 14,908.
38. M. V. Landru, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, 78, 117.
39. A. Ulgen, W. Hoelderich, *Catal Lett*, **2009**, 131, 122.
40. S. R. Vandagna, S. A. Canavese, R. A. Comelli, N. S. Figoli, *Appl. Catal, A*, **1998**, 168, 93.
41. F. D. Gregorio, V. Keller, *J. Catal.*, **2004**, 225, 45.
42. 李文超，介孔洞SBA-15負載之鎢銻氧化物對正戊烷異構化反應活性之研究，國立台灣大學化學研究所博士論文，**2008**

