

出國報告（出國類別：參加國際會議）

參加第 13 屆歐洲催化會議(13th  
European Congress on Catalysis,  
EUROPACAT 2017)

服務機關：台灣中油股份有限公司-煉製研究所

姓名職稱：紀景發 化學工程師

派赴國家：義大利

出國期間：民國106年8月26日至106年8月31日

報告日期：民國 106 年 9 月 29 日

# 摘要

本次公務出國 106 年 8 月 26 日至 106 年 8 月 31 日止共計 6 天，主要是參加第 13 屆歐洲催化研討會(13th European Congress on Catalysis, EUROPACAT 2017)，會議期間發表多篇專業論文展示最新技術以及未來發展趨勢，涵蓋煉油製程、觸媒&化學製備、工業催化、新型催化反應、催化反應機構與觸媒失活探討等多項議題，包括口頭(Oral)與壁報(Poster)論文發表。此次與會過程主要關注在新型觸媒製備及應用、化學品及材料開發、工業催化技術、綠色環保產品發展等相關發表，並與演講者討論技術突破點，接觸到現階段全球觸媒及催化方面最新技術與發展趨勢，未來可將學習到的新知識應用到本身的相關研究。

# 目 次

摘要.....	1
壹、出國目的說明.....	3
貳、過程.....	3
(一)、出國行程.....	3
(二)、研討會議程、論文發表內容介紹.....	4
參、心得與建議事項.....	20
肆、具體成效.....	21

## 壹、出國目的說明

第 13 屆歐洲催化研討會(EUROPACAT 2017)的組織成員主要包含歐洲催化領域的重要科學家、學者與工程師，其研究背景來自石油工程、應用化學、化學工程、材料及資源應用、環境工程等。會議中有來自世界各地的學生、科學研究機構與產業界展示最新的研究成果，與會中可從而瞭解學界和業界最新的研究方向，吸收現階段全球觸媒及催化方面新技術以及未來發展趨勢，其中新化學品與材料開發、觸媒與催化技術等方面更是與本公司的研發方向息息相關。藉由吸收國外催化反應、觸媒技術研發相關新知識提升在石化新產品、催化技術等方面的研發能力。

## 貳、過程

### (一)、出國行程

本次出國期間自106年8月26日至106年8月31日止共計6天。8月26日由桃園國際航空站搭乘荷蘭航空 KL0808 班機抵荷蘭阿姆斯特丹史基甫機場轉搭KL1639 至佛羅倫斯機場，8月27日到達佛羅倫斯入住飯店後，隨即前往會場會議中心 PALAZZO DEI CONGRESSI 參加當日議程，8月30日搭乘荷蘭航空 KL1644、KL0807班機回國，於8月31日返抵桃園。






預定起迄日期	天數	到達地點	地區等級	詳細工作內容
106.08.26	1	台北-阿姆斯特丹 阿姆斯特丹-佛羅倫斯	325	啟程
106.08.27	1	義大利佛羅倫斯	325	EUROPACAT 2017 研討會
106.08.28	1	義大利佛羅倫斯	325	EUROPACAT 2017 研討會
106.08.29	1	義大利佛羅倫斯	325	EUROPACAT 2017 研討會
106.08.30	1	佛羅倫斯-阿姆斯特丹 阿姆斯特丹-台北	325	EUROPACAT 2017 研討會、返程
106.08.31	1	抵達台北	325	返程
合計	6			

## (二)、研討會議程、論文發表內容介紹

第13 屆歐洲催化研討會(EUROPACAT 2017) 自 8 月27 日至8 月31 日共計五天，會議每兩年舉辦一次，此次於義大利佛羅倫斯舉行，以”A bridge to the future, 通往未來的橋樑”為標題，聚集當前全世界各種催化技術，期盼透過會議舉辦讓與會人士互相切磋，為人類未來文明發展帶來新焦點。會議期間發表多篇專業論文展示最新技術以及未來發展趨勢，涵蓋煉油製程、合成氣應用、沸石化學、觸媒製備、二氧化碳利用與轉化、工業催化、生質能應用、光觸媒、環保製程、新型催化反應、催化反應機構與觸媒失活探討、光電催化等多項議題，論文發表在會議中心內兩棟建築物 PALAZZO DEI CONGRESSI、PALAZZO AFFARI舉辦，場地區分成8個會議室。本次研討會包含 5 場大會演講(Plenary)、15 場專題演講(Keynote)、超過500篇口頭論文發表(Oral)及813 篇海報論文發表(Poster)，超過1000名研究人員出席本次研討會。會議中心內亦設置儀器設備商及學術論文出版社展示攤位，現場估計攤位約有30個左右，顯示廠商對會議的重視。因論文數眾多，僅選擇與研究工作較相關的簡報聆聽，發表內容及其作者簡要依會議日期排序(其他議程詳如附件)，說明如下：

	Wednesday, 30 August						Thursday, 31 August					
	Palazzo CONGRESSI			Palazzo AFFARI			Palazzo CONGRESSI			Palazzo AFFARI		
	Auditorium	Verde	Basement	Ground Floor	Auditorium	Verde	Onice	Basement	Ground Floor	First Floor	Aula 1	Aula 2
08:30-09:30	PL4				PL5							
09:30-09:40	Break						Break					
09:40-10:20	1F	4D	6C	KN11	TS4.1	2L	SS20	KN14	SS21	2H	SS19	SS22
10:20-11:00			KN7	2F	KN13			2I				
11:00-11:10	Break						Break					
11:10-11:50	1F	4D	TS3.1	2F	P3 Poster Area							
11:50-12:30	KN10											
12:30-14:30	Lunch						Lunch					
14:30-15:10	2G		KN13		2N.1	TS4.2	SS26	KN16	SS25	2M.1	SS23	SS24
15:10-15:50		1G	4E	TS3.2	KN15			5A.1				
15:50-16:10	KN12											
16:10-16:20	Break						Break					
16:20-18:40					2N.2	TS5	SS30	5A.2	SS29	2M.2	SS27	SS28
18:40-19:00					Closing Remarks & Poster Awards							
20:00-23:00	Conference Banquet						Conference Banquet					

PLENARY LECTURES	KEYNOTE LECTURES	SHORT SYMPOSIA	ORAL SESSIONS	THEMATIC SYMPOSIA	POSTER SESSIONS	SPONSORED LECTURES
						



8月27日(議程詳如附件)

● **An unprecedented synthesis of terephthalic acid by p-cymene oxidation**

由來自University of Bucharest 的 Mihaela Florea先生做發表，目前全球對苯二甲酸 (TA) 的製造主要透過對二甲苯(P-xylene)的氧化來實現，有超過6000萬噸被用於生產聚對苯二甲酸乙二醇酯的單體 (PET)，應用於製造透明飲料瓶、成型容器、其他包裝材料以及聚酯薄膜和纖維。為了開發永續的製程，已有公司正積極尋找生物基材料聚合物來替代當前由化石資源生產的聚合物。市場預計全球生物基PET在2015年至2019年將有68%的成長率。可能的選項之一是從碳水化合物中獲得生物基2,5-呋喃二羧酸替代石油基TA，使呋喃乙酸乙酯 (PEF) 取代PET，目前最方便的替代方案是發展生基TA有可能保持目前生物PET市場。從農業廢物如橙皮或尤加利樹葉可提煉出檸檬烯，進一步製備成對異丙基甲苯(p-cymene)，再透過氧化方式轉化成對苯二甲酸 (TA)，極具生質能應用價值。而檸檬烯全球市場規模在2015年估計超過45000噸，預計到2023年將超過65000噸，足以替代生產的6000萬噸的石化TA。目前文獻中仍沒有透過異相觸媒，以一步氧化方式將(p-cymene)直接轉化成對苯二甲酸 (TA) 的相關研究，本研究選用工業上將對二甲苯氧化製造苯二甲酸的Mn<sup>2+</sup>，結合Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒來增進觸媒性能，在此將遭遇兩個困難：(1) 異丙基甲苯結構中的甲基會氧化成cuminaldehyde (CA) 與 p-isopropyl benzoic acid (IBA) (2) 異丙基部分氧化成tertiary cymene hydroperoxide (TCHP), p-cymenol (COL), p,a-dimethylstyrene (DMS), p-methylacetophenone (MAP), p-tolualdehyde (TALD), and p-toluic acid (TOA)。M. Florea等人經一連串實驗得到觸媒用量、溫度、氧氣分壓、反應時間、與不同觸媒對活性的關係，其中Mn/Fe/O相較MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有顯著的提升。該研究團隊並提出Mn/Fe/O觸媒表面鹼性基改善觸媒氧化活性，同時觀察到Mn/Fe/O觸媒中鐵d軌域電子及氧化錳價帶或導帶間的電荷轉移，導致吸收光譜的紅移現象(Mn/Fe/O觸媒有較高的能量)。較佳的條件下(100°C、氧氣分壓~35bar、反應時間6小時)產率高達51%，整體反應機構的部分相當複雜，有兩個路徑可生成對苯二甲酸 (TA)，一為經由對甲苯甲酸，另一為經由對異丙基苯甲酸衍生得到，兩者的比例為5:1，受自由基反應主導。不過整個反應的核心還是在Mn/Fe/O觸媒，可加速整個反應中最慢的速率，形成單羧酸或二羧酸。而實驗中對照用的MnO<sub>2</sub>觸媒除了轉化率很低之外，亦無法形成單羧酸或二羧酸。

**Reference**

1. Stefania Albonetti et al. Appl. Catal. B 2015, **163**, 520-530.
2. M.A. Martin-Luengo et al. Appl. Catal. A 2010, **387**, 141-146.



University of Bucharest- Faculty of Chemistry

## An unprecedented synthesis of terephthalic acid by p-cymene oxidation

Mihaela Florea,<sup>a,b</sup> Florentina Neatu,<sup>a,b</sup> Sabina Nicolae,<sup>a</sup> Geanina Culică,<sup>a</sup> Vasile I. Părvulescu,<sup>a</sup> Fabrizio Cavani<sup>c</sup>

<sup>a</sup> University of Bucharest, Faculty of Chemistry, Department of Organic Chemistry, Biochemistry and Catalysis, Bucharest, România  
<sup>b</sup> National Institute of Materials Physics, Măgurele, România  
<sup>c</sup> Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Università di Bologna, Viale Risorgimento 4, 40136 Bologna, Italy.

Corresponding author: mihaela.florea@chimie.unibuc.ro

Introduction Challenge Results Conclusions

### Can we find greener alternative for TA production?

50% juice  
50% waste

limonene → p-cymene → TA

Pd/C

$\alpha$  and  $\beta$ -pinene, components of turpentine oil (35 kilo tons/y) via H<sup>+</sup> catalysed rearrangements

45 kilo tons in 2015 and anticipated to exceed 100 kilo tons by 2023

Introduction Challenge Results Conclusions

### The challenge is to obtain bio-based TA starting from p-cymene with oxygen as oxidant in the presence of a heterogenous catalyst – Mn/Fe/O

Mn<sup>2+</sup> is one main component of the industrial catalyst for the oxidation of p-xylene to TA

the incorporation of Fe<sup>3+</sup> in Mn oxide makes it possible to enhance the redox properties of Mn oxide

Introduction Challenge Results Conclusions

### Comparative results of different catalysts

Catalyst	Conv. (%)	Selectivity (%)						
		TCHP	COL	MAP	TOA	CA	IBA	TA
Mn/Fe/O	82	16	6	36	17	0	18	0
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73	17	33	50	0	0	0	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	65	32	0	0	0	0	0
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4b	11	52	14	0	0	23	0
SnO <sub>2</sub> /Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	55	23	5	0	5	9	0

Conditions: 6 mmol p-cymene, 50 mg catalyst, 6 h, 100°C, 35 bars O<sub>2</sub>

The mixture of Mn(III) and Mn(IV) coexists with a hematite phase

Red shift of the high energy band for Mn/Fe/O compared with Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Good Activity

surface basicity improved the catalyst oxidant behavior

Florea et al. ChemSusChem 9 (2016) 3102–3112  
F. Neatu et al. Appl. Catal. B: Environmental 180 (2016) 751

Introduction Challenge Results Conclusions

### 38% TA selectivity 20 bar, 140 °C, 24 h

Increasing the amount of O<sub>2</sub>  
Scale-up reaction

Yield 51% TA

TA Selectivity (%)

Yield to TA based on temperature and Mn/Fe/O catalyst (reaction conditions: 6 mmol p-cymene, 50 mg catalyst, no solvent, autoclave volume).

Introduction Challenge Results Conclusions

### A new process for one step transformation of p-cymene into terephthalic acid has been investigated, premises being those of developing a greener and sustainable process:

- ✓ Use of renewable raw materials
- ✓ Heterogenous catalysts
- ✓ No solvent
- ✓ No bromine initiator

the "green-orange" bottle: EG TA

● **Catalytic strategies for selective decarboxylation or deamination: a toolbox for producing bio-based chemicals from amino acids and citric acid**

由Leuven University 的 Professor Dirk De Vos 發表，氨基酸(Amino acid)可自生質廢物中獲得，也可利用便宜的碳和氮為來源以發酵方式取得，因此被視為一種極具潛力的可再生原料。其中，藉由脫氨基(deamination)與脫羧基(decaboxylation)作用，氨基酸可分別轉化成二酸與二氨等物質，例如谷氨酸(Glutamic acid)經脫氨基作用後可製得生質型戊二酸(目前戊二酸多數從環己酮氧化成己二酸的副產物可獲得)，廣泛用於雙醇(Diols)、聚酯、聚胺、二胺(diamine)等物質。目前製造谷氨酸的方法可經由酵素脫氨基，不過該類酵素未達商業化規模，另一為使用亞硝酸鈉(sodium nitrite)或



經胺-o-磺酸(hydroxylamine-O-sulphonic acid) 將氨基酸轉化為重氮中間體與氮氣，但會產生大量的鹽並將分子中的氮釋放為無用的 $N_2$ 。因此，開發脫氨基催化製程來降低環境負荷並將胺部分的氮循環成有用的有機氨基酸是非常有益的。該團隊聚焦在石油化學工業中金屬催化的加氫脫氮（HDN），由於氨基酸的加氫脫氮目前面臨到的問題包含：觸媒需要負載高的活性金屬（16重量百分比的Pt），且產率仍然相當低（ $\leq 65\%$ ）。另一種戊二酸製程是以戊糖為原料與Rh/SiO<sub>2</sub>觸媒經加氫脫氧方式製得，然而此過程產率更低（ $< 45\%$ ），需要加入鹵酸來加速反應。在此，D.E. De Vos團隊提出了一個兩步法：使用負載型貴金屬觸媒(系統以甲醇為溶劑) 對CN鍵進行選擇性氫解使谷氨酸轉化為戊二酸二甲酯。為了促進C-N鍵斷裂並將氮循環到有工業價值的副產物，谷氨酸先以Pd/C為觸媒在溫和條件下進行還原性烷化形成N,N-二甲基谷氨酸。隨後，在甲醇中進行選擇性C-N鍵氫解產生戊二酸二甲酯和三甲胺。接著進行活性金屬與觸媒擔體篩選，前者對象包含一系列的金属；後者篩選對象包含TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等氧化物，結果顯示鉑/二氧化鈦觸媒可得到最高的戊二酸二甲酯產率（~76%）。經由觸媒與擔體之 FTIR光譜研究和動力學實驗驗證得到金屬和中等酸度擔體之間相互作用可導致鉑/二氧化鈦觸媒具有優異的C-N氫解活性和選擇性。以1%（重量）Pt/TiO<sub>2</sub>為例，反應參數優化可在225°C，30巴H<sub>2</sub>壓力下，反應8小時，戊二酸二甲酯的最佳產率為81%。

**Catalytic deaminations and decarboxylations of amino acids**

Dirk De Vos, Free De Schouwer, Laurens Claes  
Centre for Surface Chemistry and Catalysis  
Leuven University

Europacat 2012

**Amino acids are an abundant renewable feedstock**

- Up to 20-40 wt% of proteins in (waste) biomass: DDGS, sugar beet vinasse, poultry feather meal,...
- Via fermentation: e.g. lysine; Na glutamate (\$ 1200/ton)

1. deamination  
2. decarboxylation

**TPD**

Support	Desorption T
SiO <sub>2</sub>	100 °C - 150 °C
ZrO <sub>2</sub>	150 °C - 250 °C
TiO <sub>2</sub>	150 °C - 250 °C
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250 °C - 350 °C

Moderate acidity of ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> = key role

'Too' strong acidity may result in catalyst poisoning

**Catalyst screening**

Catalyst (5 mol%)  
DMSO, 130 °C, 4 h  
Phe (0.25 M)

Evaluation of > 60 carbonyl compounds, classified into:

Catalyst	$\gamma_{\text{amine}}$ (%)	Catalyst	$\gamma_{\text{amine}}$ (%)
-	6	Aryl aliphatic ketones e.g. 1-tetralone (5)	8-75
Aliphatic and aromatic aldehydes e.g. butanal (1), 2,4,6-trimethylbenzaldehyde (2)	8-14	Aromatic ketones e.g. 4,4'-dimethylbenzophenone (6)	10-34
Aliphatic ketones e.g. acetone (3)	13-32	Hetero-aromatic carbonyl compounds e.g. indole-3-carbaldehyde (7)	5-32
$\alpha,\beta$ -Unsaturated ketones e.g. isophorone (4)	10-86	Dicarbonyl compounds e.g. 2,6,6-trimethyl-2-cyclohexene-1,4-dione (8)	6-56

8月28日 (議程詳如附件)

● **From the lab discovery to the industrial application**

由ITQ-CSIC-polytechnical University of Valencia 的Prof. Avelino Corma所發表，他在學術界主要從事異質催化的相關研究，並致力於酸鹼和氧化還原催化等課程，目的是了解活性位點和反應機理的本質。藉由學術的研究基礎，亦成功開發出幾個工業過程中可商業化使用的催化劑，與業界合作有近30年的經驗。其講述內容包含：

1. 雙功能酸鹼離子液體有機混成材料在Knoevenagel 縮合反應之研究：酸性和鹼性位點之間的距離決定了雙功能有機催化劑的活性，在最佳距離處，反應速率相對於純酸性或鹼性對應物之有機催化劑有兩個數量級的提升。研究丙二腈和苯甲醛之間縮合反應機制，通過DFT計算，可發現包括兩個連續的步驟：首先，在鹼性位點上脫去丙二腈以獲得亞甲基碳負離子中間體；其次，在該中間體的酸中心上共同吸附和活化苯甲醛，然後進行C-C鍵形成反應。由模擬計算和實驗動力學研究直接驗證當酸性和鹼性位點之間的距離被改變時，速率決定步驟出現反轉現象，並影響反應速率。

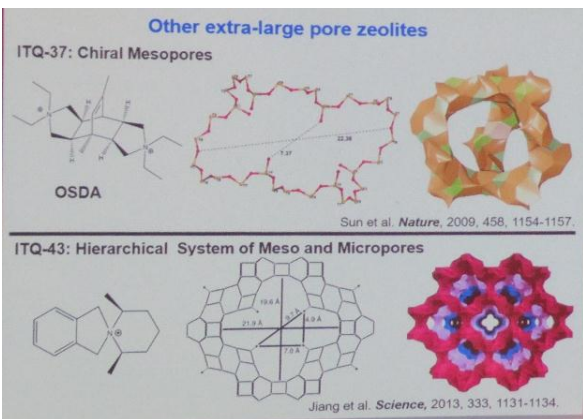
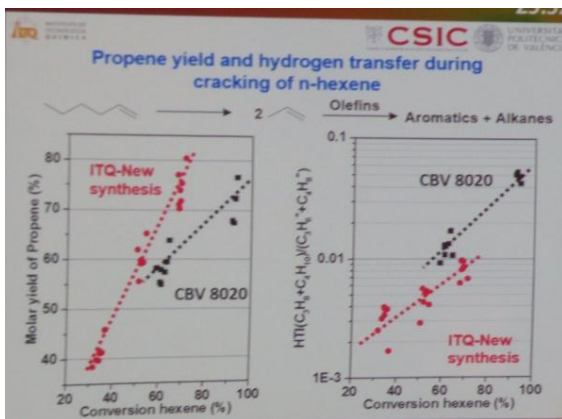
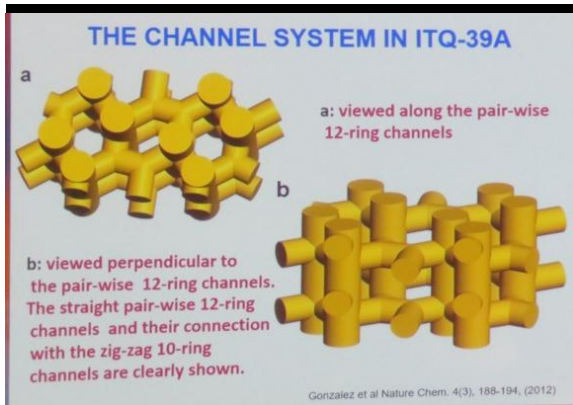
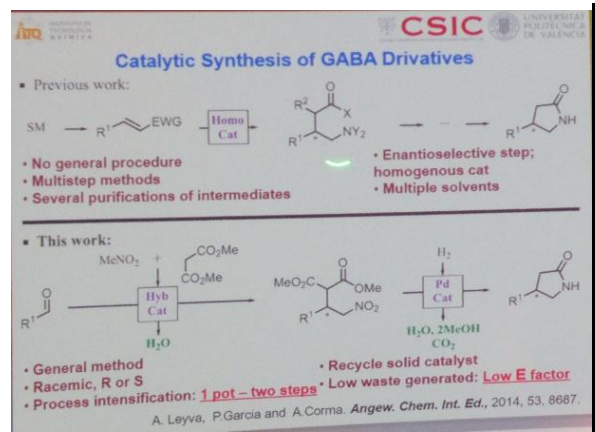
2.  $\alpha,\beta$ -不飽和腈不對稱氫化的合適催化劑：指出銱(Ir)、氮(N)、磷(P)配體錯合物於正常條件對不飽和腈不具反應性，但加入 N,N-二異丙基乙胺(N,N-diisopropylethylamine)後對不飽和腈氫化反應顯露出高度催化活性。鹼性活化催化劑可以在低催化劑使用下進行  $\alpha,\beta$ -不飽和腈共軛還原，並兼具有高轉化率和優異的飽和腈選擇性。對比缺少共軛羧基的烯烴在這些條件下不反應，使得有可能選擇性還原  $\alpha,\beta$ -不飽和腈的共軛 C = C 鍵，同時在分子中保留其他類型的 C = C 鍵。

3. 使用具中孔洞單金屬層之有機無機混成觸媒：發現改變製備方式可降低晶體結構，使用奈米棉狀或板狀官能化模板，並引入修飾劑，最後再經脫金屬與球磨等後處理得到奈米結構之觸媒。觸媒之應用包含提高LSR gasoline辛烷值，經煉油廠實際測試進行LSR gasoline異構化時，該型觸媒較傳統觸媒可抑制較高硫化氫濃度。

4. 具有18和10個環通道的分子篩：使用新的方式製備新型沸石觸媒ITQ-39A，透過改變鋁元素的位置(形成直線通道與交叉通道)形成三維孔洞結構，可應用在己烷裂解(n-hexane cracking)，在相同轉化率下，該型觸媒較傳統觸媒產率為高。其次，用於甲醇轉化成丙烯反應(methanol to propylene)，可以改善丙烯選擇率並降低觸媒失活。

Reference

1. Nature 443, 2006, 842-845
2. Chem. Eur. J. 2010, 16, 1221 – 1231
3. Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 8668 –8671



● **Steam reforming of the producer gas obtained from the gasification of beech wood: scale up from laboratory benches to full-size demonstrator**

本論文由J.A.Z. Pieterse 先生(Energy research Centre of the Netherlands, ECN)做口頭發表，研究團隊還包括FASTCARD (FAST industrialisation by CAtalysts Research and Development)、SAINT-GOBAIN、Johnson Matthey、IRCELYON等。研究係以山毛櫸木生質原料加上甲烷為多重進料先透過ECN開發的間接型氣化爐，轉化生成的氣體再做為蒸汽重組的進料，此法可提升產品熱值與增加產量。報告中並介紹如何從實驗室規模演進到到大尺寸反應器的發展。此研究朝向觸媒性能驗證，將觸媒發展的知識整合實現工業化目標。內容先以 Johnson Matthey 公司新型的觸媒為研究對象，探討反應器型式對使甲烷蒸氣重組的影響，過程從小、中、大型反應器驗證，並將觸媒活性、



產品選擇率等結果回饋給觸媒製造商，進一步改進配方組成，設計出適當之觸媒並逐步達到規模生產。此外，反應器模擬、動力學實驗、製程與模型驗證等一連串工作也是必要的(並未在此研討會中詳述)。目前研究面臨挑戰：進料轉化率、碳的回收、通過觸媒表面的液固相碳氫物質產生結焦導致觸媒失活、進料中硫含量、高溫反應下觸媒燒結等議題。結果顯示反應溫度900°C時，200 ppm硫化氫對觸媒失活的影響比多環芳香烴來的顯著，而附載貴金屬的觸媒較附載一般金屬之觸媒有較佳性能。

Steam reforming of the producer gas obtained from the gasification of beech wood: scale up from laboratory benches to full-size demonstrator

J.S. Pieterse, G. Aranda-Almansa, M. Klötz, C. Tardivat, A. Steele, S. Thorpe, S. Theofanis, V. Galvita, K. Toch, J.W. Thybaut, D. Lapruune, F. Meunier

Johnson Matthey, IRCELYON, SAINT-GOBAIN, ECN, UNIVERSITEIT GENT

FAST CARD

ECN

This presentation

1. Methane conversion; effect of H<sub>2</sub>S and tar (phenanthrene)
2. Methane, tar and all hydrocarbon conversion in real producer gas

Catalysts: Alumina and MgAl mixed oxide supported Rh and Ni based on (JM) State-of-the-art catalysts steam reforming catalyst performance in Milena producer gas

Hydrocarbon Reforming

WP1

Johnson Matthey, IRCELYON, UNIVERSITEIT GENT

ECN

Challenges

Steam reforming producer gas

700-1100°C

$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$$

Ni/pgm catalyst

- Complete hydrocarbon conversion – carbon recovery.
- Fouling – Solid and liquid hydrocarbons collect on the face of the catalyst and cause deactivation and blocking.
- Contamination – Poisoning from sulphur and tars (others: e.g. chlorine, K,...)
- Temperature – Reforming in the presence of sulphur and tars need materials stable at high temperatures – sintering
- Dust / particles

ECN

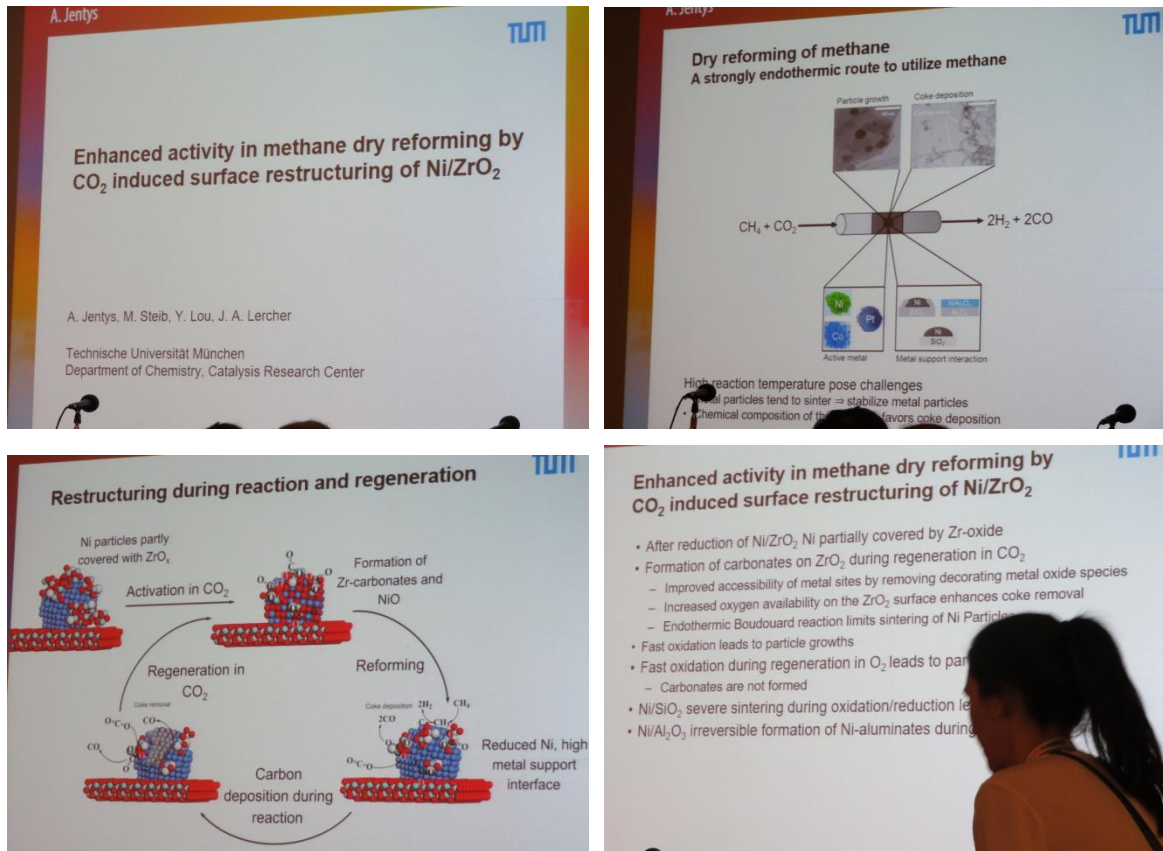
Conclusions

- 200 ppm of H<sub>2</sub>S led to a significantly higher loss of activity during the reforming of methane than that induced by 200 ppm of phenanthrene over a series of Ni and Rh-based catalysts used at 900°C.
- The use of lower temperatures (875°C and especially 850°C) led to incomplete conversion of polyaromatics, which are well-known coke precursors.
- Rh-based catalysts overall performed better than Ni-based catalysts.
- Stable near-complete tar conversion was demonstrated for 100 hours operation with the selected Rh-catalyst under real gasification conditions.
- Producer gas methane conversion incomplete under the present conditions.

## ● Enhanced activity in methane dry reforming by CO<sub>2</sub> induced surface restructuring of Ni/ZrO<sub>2</sub>

由來自Technische universitat munchen 的A. Jentys 先生發表，乾式蒸汽重組反應(Dry reforming，反應物為甲烷與二氧化碳)因受熱力學限制為一吸熱反應，需大量供給熱源，在高溫反應下常導致觸媒產生燒結現象導致活性降低，觸媒研究上朝向穩定擔體上活性金屬顆粒以及發展耐積碳的觸媒。雖然貴金屬觸媒較鎳觸媒可抑制積碳生成，但在實驗工業化的角度上限制較大。本研究探討透過二氧化碳進行觸媒表面處理後對活性的影響，以Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni/SiO<sub>2</sub>、Ni/ZrO<sub>2</sub>催化劑為研究對象。結果發現三種催化劑以二氧化碳進行表面處理後，Ni/ZrO<sub>2</sub>的對甲烷轉化能力提高2倍，對Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>失活現象沒有改善，Ni/SiO<sub>2</sub>失活現象卻變得更嚴重。進一步以XPS與XANES研究，Ni/SiO<sub>2</sub>、Ni/ZrO<sub>2</sub>兩者氧化態位置接近；Ni/SiO<sub>2</sub>、Ni/ZrO<sub>2</sub>兩種觸媒以二氧化碳進行表面處理後，前者Ni晶體大小逐漸增加，後者Ni晶體大小沒有改變，導致Ni/SiO<sub>2</sub>活性降低。而Ni/ZrO<sub>2</sub>觸媒經二氧化碳表面處理後，在其金屬-擔體界面上產生了不穩定氧空洞有助於積碳的移除，由FTIR圖譜亦可發現在鎳濃度增加3倍，因此反應速率常數

提高了2.8倍，二氧化碳進行表面處理在工業化的應用可視為一種有效的觸媒前處理方式。



### ● Selective oxidative dehydrogenation of alkanes using boron nitride

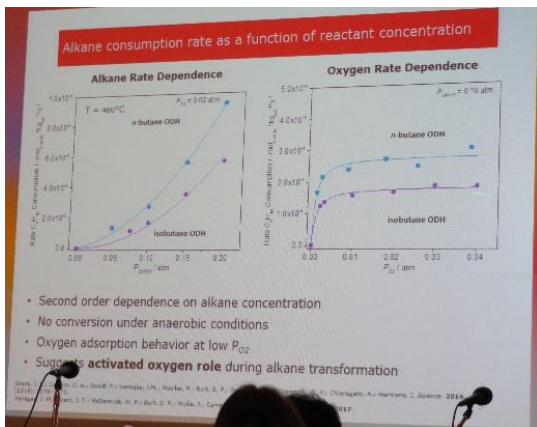
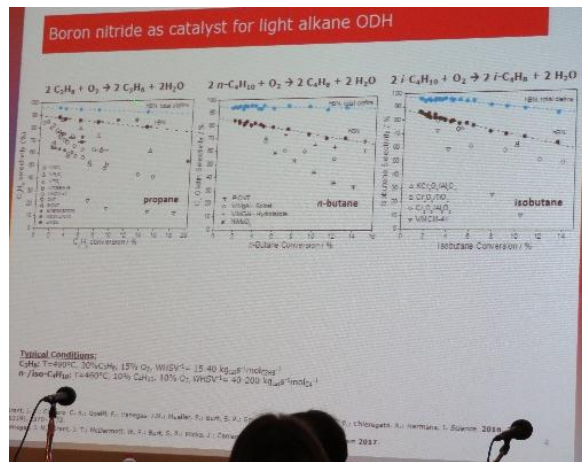
論文由來自 University of Wisconsin 的 J.M. Venegas 先生所發表，以石油腦為原料進行裂解產生 C1~C5+ 成品的比例相較於以頁岩油為原料來的豐富且多樣化，在頁岩油中，藉丙烷氧化脫氫產生丙烯反應被視為一項很重要的技術。可分為兩類：(1) ODHP (Oxidative dehydrogenation propane)，為放熱反應，可減少能耗與觸媒積碳，但因熱力學上的限制，丙烯氧化過程有利於副反應物一氧化碳、二氧化碳的生成為其缺點，(2) PDH (Propane Dehydrogenation)，為吸熱反應且反應溫度較高(高能耗)，觸媒產生積碳的問題需進行再生 (Regeneration) 來克服，但對副反應控制較易，選擇性較佳。然而，經過數十年的研究，ODHP 製備丙烯的選擇性仍然太低，在商業上仍不具吸引力。這裡報導六方氮化硼 (Hexagonal boron nitride, HBN) 和氮化硼納米管 (boron nitride nanotubes, BNNT) 表現出獨特且未曾被預料到的催化性能，導致對烯烴的選擇性大幅提高。例如，在 14% 的丙烷轉化率下，可得到 79% 丙烯和 12% 乙烯，將較於目前活性最佳的 V/SiO<sub>2</sub> (丙烷轉化率低於 8%) 明顯進步。將該觸媒應用到丁烷與異丁烷選擇性氧化脫氫上，都較其他觸媒優異。該團隊基於催化實驗與光譜分析 (ATR-FTIR) 結果，提出了一個反應機制的假說：丙烷反應速率與丙烷分壓的平方成正比；氧氣吸附以 Eley-Rideal 模式，並推測出氮化硼邊緣有利於氧原子吸附形成 BO<sub>x</sub> 可作為催化活性位點，未來將進一步探討觸媒組成之最佳化。



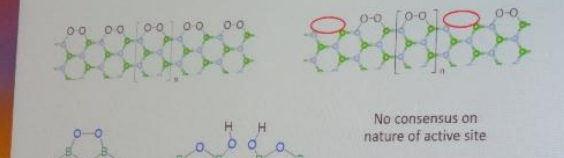



## Boron-containing Catalysts for Light Alkane Oxidations

Juan M. Velasco, Joseph Grant,  
 Will McDermott, Sam Burt,  
 Carlos A. Carrero, Ivo Hermans  
 Hermans Research Group  
 Europarat 2017  
 August 28, 2017

### Active Site Hypotheses

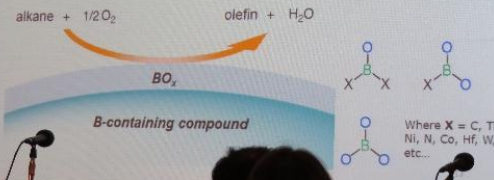


No consensus on nature of active site

There is consensus on the importance of adsorbed oxygen for catalysis

### Summary & Outlook

- hBN and other boron-containing compounds are active and remarkably selective for ODH of propane, n-butane, and isobutane
- Distinct product distribution and reaction kinetics differentiate B-containing catalysts from metal oxides
- Formation of  $BO_x$  species on surface is related to ODH activity
- Underlying bulk structure may aid in stabilizing active  $BO_x$  phase
- Future work focused on identifying activity descriptors for catalyst optimization



Where X = C, Ti, Ni, N, Co, Hf, W, etc...

8 月 29 日 (議程詳如附件)

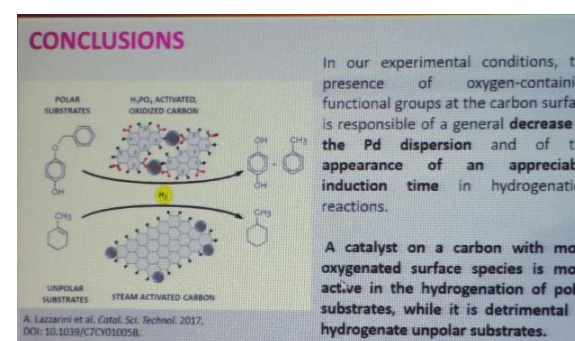
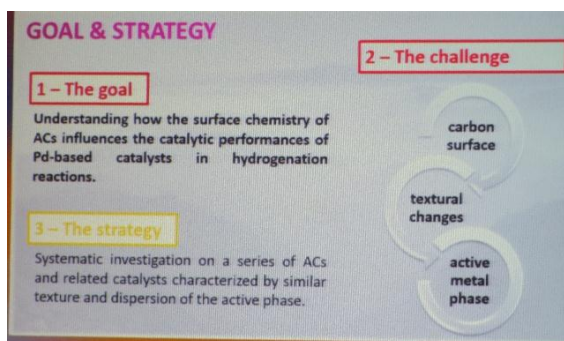
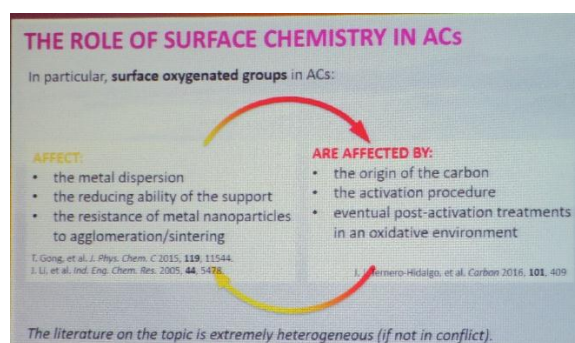
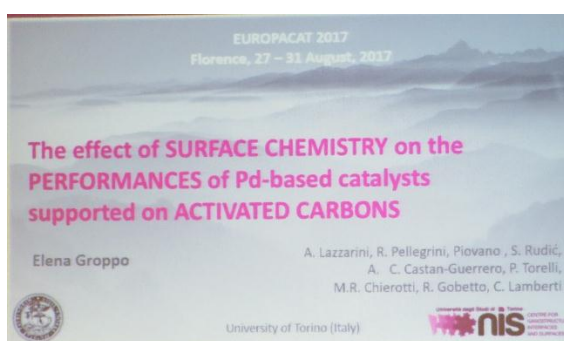
● **The effect of surface chemistry on the performances of Pd-based catalysts supported on activated carbons**

由University of Turin 的A. Lazzarini 博士進行簡報，活性碳為最常見的一種觸媒擔體，通常影響活性碳系列觸媒的原因包含物理性因素(比表面積、平均孔徑)與化學性因素(表面特性、特定活性點濃度、碳原子排列等)，另外，表面氧化態基團也會主導活性金屬分散度與聚集能力，本研究以活性碳表面特性對Pd/C觸媒氫化活性的影響為主題。首先蒸汽和磷酸活化的活性碳為對象，經硝酸後處理(氧化)，由 $N_2$ 物理吸

附和拉曼光譜可證明兩個碳的形態和納米結構幾乎沒有受影響。另外，C 1s XPS 顯示此過程同時也在活性碳表面引入一定數量含氧的官能基，而官能團的性質、相對含量和位置分佈可經由協同耦合波氏滴定結合<sup>13</sup>C SSNMR、擴散反射式FTIR (DRIFT) 和INS光譜確定。研究指出含氧的官能基與羧酸、酯基、羧酸酯物質存在時，將透過 $\pi$ 電子的擴展達到共軛穩定狀態。這些含氧基團主要位於sp<sup>2</sup>結構域不規則邊界中，但它們的存在也大幅影響C-H鍵正常邊界的行為。含氧官能基主要在小而不規則的sp<sup>2</sup>石墨區上形成，其中負電荷有更多機會被石墨烯層穩定，因此，它們的貢獻與化學活化的碳相關，其本質上比由蒸汽活化處理更具有缺陷，含氧基團的存在對鈀分散體起作用，並且在氫化中引起明顯的誘導時間反應。

## Reference

A. Lazzarini et al. Catal. Sci. Technol., 2017, 7, 4162-4172.



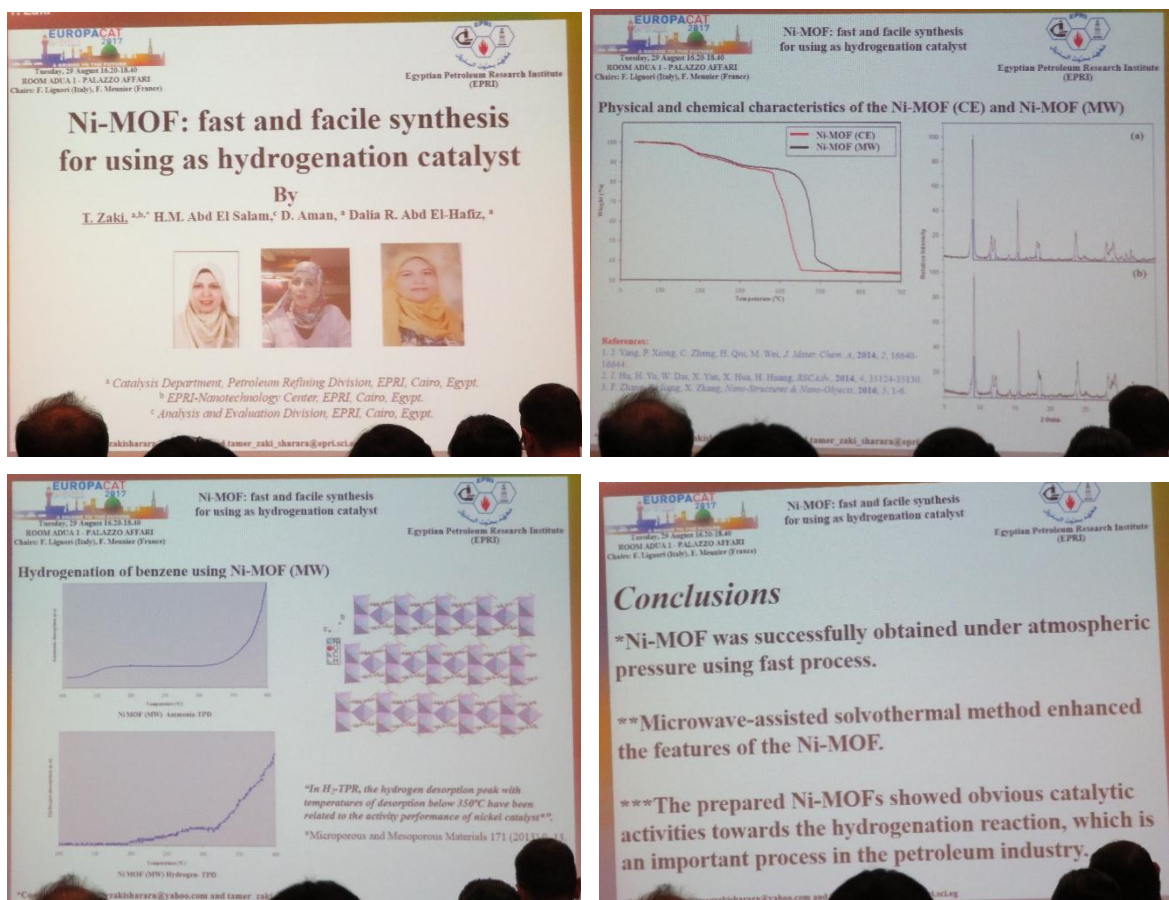
## ● Ni-MOF: fast and facile synthesis for using as hydrogenation catalyst

由任職於Egyptian Petroleum Research Institute的 T. Zaki 博士進行簡報，鎳金屬有機骨架(Ni-MOF)以快速簡單的微波輔助-溶劑熱方式(MOF-MW)取代以往需在加壓環境下的方法(MOF-CE)，並且比較兩種製備方法得到觸媒之特性。孔洞特性分析結果得知MOF-MW比表面積與孔體積都較MOF-CE 大，MOF-MW有較小的平均孔徑。X光繞射 (XRD) 與程溫還原 (H<sub>2</sub>-TPR) 和透射電子顯微鏡 (TEM) 結果表明，鎳金屬良好分散在MOF表面上。最後將MOF-MW應用至氣相苯加氫反應上與典型的Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化劑相比，鎳金屬與有機骨架之間的相互作用，促進了苯氫化的催化性能。



## Reference

Jie Yang et al. J. Mater. Chem. A 2014, 2, 16640-16644.



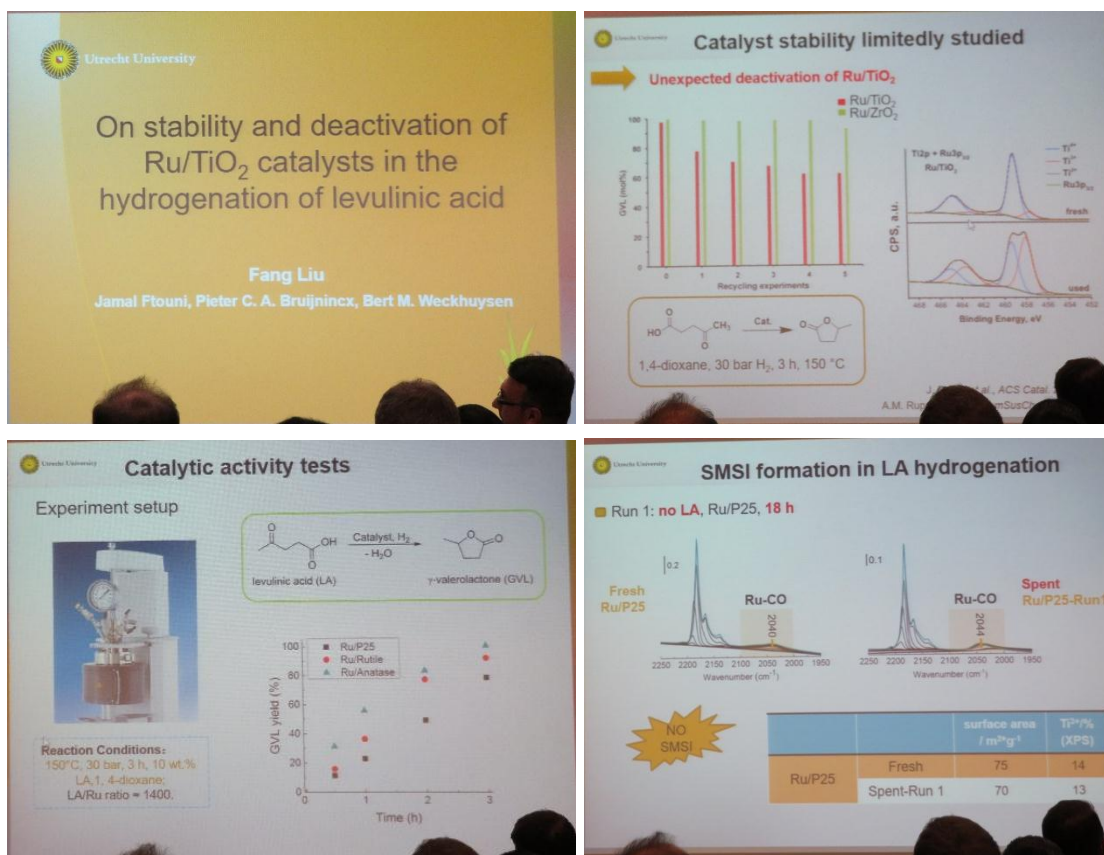
- **On stability and deactivation of Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts in the hydrogenation of levulinic acid into gamma-valerolactone**

由Utrecht University 的F. Liu小姐進行簡報，木質纖維為一種潔淨的生質原料，近年來木質纖維用於生產再生燃料及化學品等相關研究已廣泛受到重視。其中，木質纖維經水解後可製成乙酰丙酸（levulinic acid, LA），進一步使用合適的金屬催化劑可進行氣相或液相氫化反應獲得γ-戊內酯（γ-valerolactone, GVL），可直接或進一步提煉用於化學工業、燃料添加劑、食品工業、尼龍中間體或再生溶劑等。該團隊研究以二噁烷(1,4-dioxane)為溶劑，選用負載型Ru/ZrO<sub>2</sub>、Ru/TiO<sub>2</sub>，Ru/C催化劑進行LA氫化成GVL，探討觸媒活性、產品選擇性和穩定性。使用新鮮催化劑時，三種催化劑顯示出優異的GVL產率，但只有Ru/ZrO<sub>2</sub>催化劑可以在多次再循環時保持這些高產率。令人驚訝的是廣泛使用的Ru/TiO<sub>2</sub>催化劑，在第一次催化試驗後已顯示出快速失活的現象。由SMSI、STEM和XPS數據證明Ru/TiO<sub>2</sub>催化劑失活主要是因載體的不穩定性，而不是受Ru顆粒的燒結(Sintering)和結垢(Fouling)所導致，即TiO<sub>2</sub>載體受還原時造成Ru顆粒受到覆蓋造成活性點數量減少。在Ru/ZrO<sub>2</sub>中，載體沒有顯示出任何微結構變化，因此在二噁烷中有穩定的產率，而其它內酯（如γ-六乳酸內酯和γ-八乳酸內酯）也可

作為更良性溶劑。最後，水被證明是有助於LA氫化。

## Reference

Jamal Ftouni et al., ACS Catal., 2016, 6, 5462–5472.

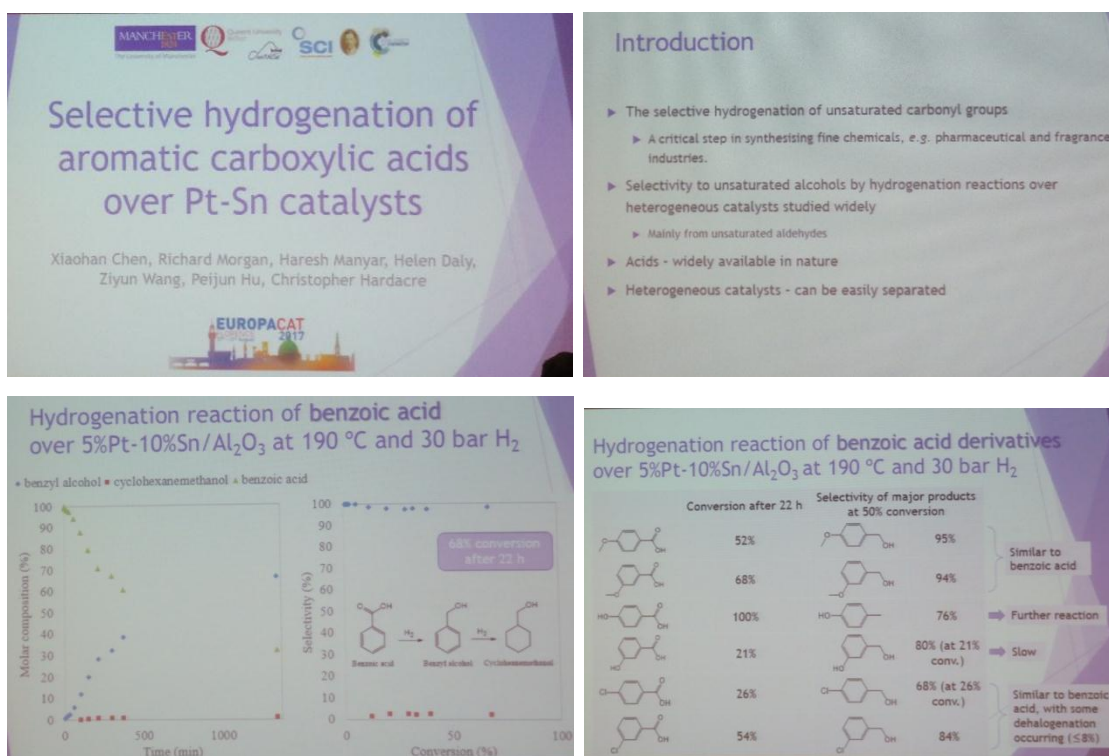


## ● Selective hydrogenation of aromatic carboxylic acids over Pt-Sn catalysts

本篇報告是由University of Manchester的Chris Hardacre 教授發表，說明加氫催化是脂肪轉化中最有用的合成工具之一，特別是從相應的羧酸和酯合成脂肪醇。脂肪醇為一種非離子表面活性劑，廣泛用於潤滑劑，樹脂，香水，化妝品等，近年來脂肪醇也被探索用於醫藥，保健品和生物燃料中的潛在用途，市場受到很大的重視。在商業上，脂肪醇由天然脂肪酸/酯主要由亞鉻酸銅或亞鉻酸鉻催化劑在20-30MPa的氫氣壓力和溫度473-673K，反應溫度與壓力偏高，開發一種新型催化劑有其必要性。研究中開發5%Ru-10%Sn/A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化劑用於苯酸(Benzoic acid)氫化，發現190°C、30bar反應22小時後，轉化率為68%，Benzyl Alcohol 選擇率高於90%，產物中並且有cyclohexanemethanol出現，選擇率約8%，表示此觸媒還可進行苯環氫化，實現一步法的概念。進一步將該觸媒用於其他苯酸衍生物(Benzoic acid derivatives)，苯環上有Cl，-OH(對位與鄰位)，相同條件反應22小時後，-OH對位的物質轉化率達100%，明顯高於-OH鄰位物質的22%；不過酸基轉變醇基產物的選擇率則明顯相反，-OH對位的物質選擇率達80%，高於-OH鄰位物質選擇率達76%，反應機制需進一步探討。

## Reference

Haresh G. et al. Chem. Commun., 2010, 46, 6279–6281.



8月30日 (議程詳如附件)

大會演講

### ● Addressing the catalyst characterization challenges with spectroscopies

由義大利 University of Turin 的Prof. Bordiga Silvia發表，首先介紹光譜一詞最早可追頌至牛頓在西元1675年發表的文獻，由於科技與物理學持續進步，20世紀後開始有NMR、EPR、IR、Raman、UV-Vis、PL、XPS、XANES、EXAFS等光譜相關技術廣泛被應用到不同科學領域的探索，在硬體與儀器的升級、分子模型理論、奈米科技的突破，更是加速了光譜學日新月異(不同光源、光電子產生模式、真空設備與訊號解析演進、不同光子波長範圍等)有助於觀察分子表面與材料晶格內部的各種研究，光譜學也被應用到觸媒的分析與鑑定。Prof. Silvia 以三個不同的例子做進一步說明：

(1) 碳氫化合物反應常用的酸性沸石觸媒：

以沸石中布朗斯特酸為例，描述沸石中存在酸性基的數目可使用氬之  $H^1$  NMR 圖譜進行量測，而沸石內酸性基分布可用全氟三丁胺(perfluorotributyl amine)測行偵測，例如奈米尺度之HZSM-5 沸石比微米尺度之HZSM-5 沸石有較多含量的外部酸性基。固態NMR在其他應用研究上也發展出連續流超極化  $^{129}\text{Xe}$  MAS NMR 與  $^{13}\text{C}$  MAS NMR，並成功應用於CHA沸石表面吸附與反應動力學的研究，以瞭解觸媒酸性基對



不同類型的反應的影響。最後，酸性基的存在是否會對觸媒造成失活現象則以甲烷轉成烯烴化合物為例，結合UV-Vis 與氣相層析結果，探討H-SSZ-13 沸石觸媒的變化，並以Raman 圖譜觀察是否有積碳的生成。

## (2) 矽酸鹽沸石中以鈦原子取代矽的研究：

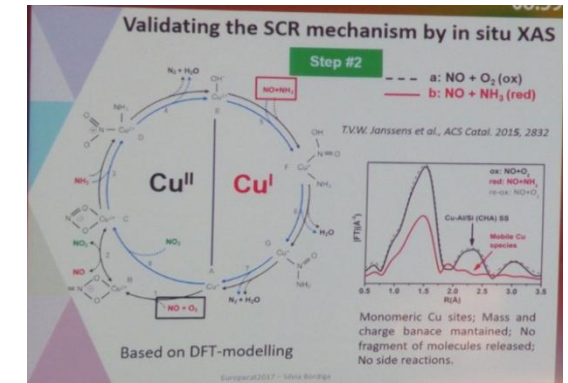
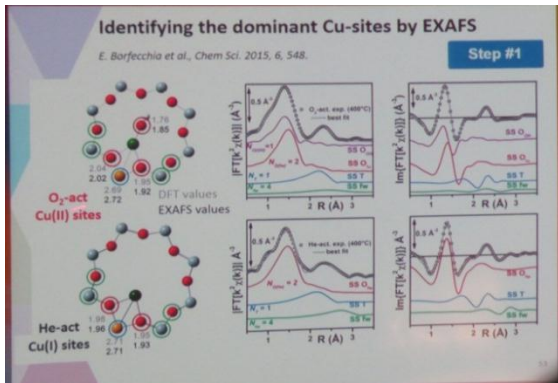
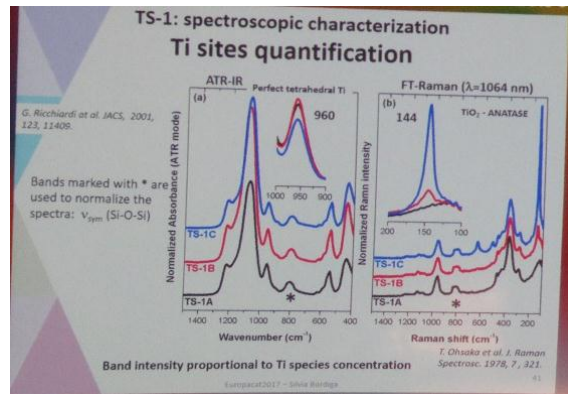
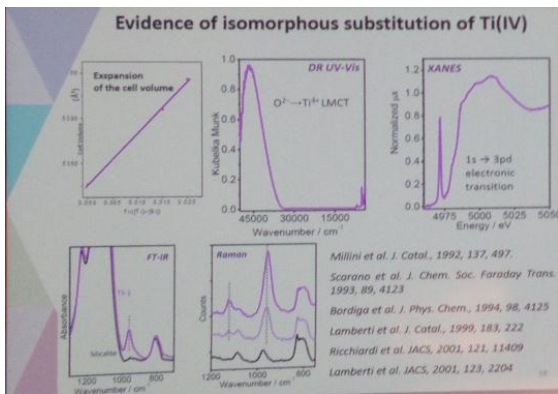
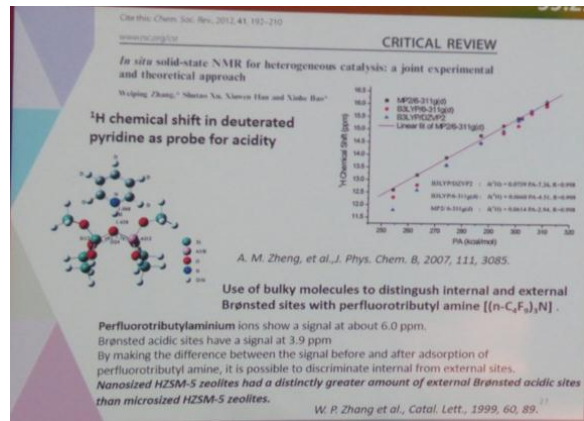
Ti-silicalite 型的觸媒對於烯烴環氧化(Olefin epoxidation)、苯酚羥基化(Phenol hydroxylation)、氨轉化為羥胺(Ammonia to hydroxylamine)、二級醇轉化為酮等反應(Secondary alcohols to ketones)，可在溫和條件下達到高活性與選擇性的優點，其活性物質來自同晶系插入到 MFI 型框架中的鈦原子(Ti)，近年來一直是多相催化研究中最受矚目的材料之一。由 FTIR 結果可知 TS-1 的特徵在於單位晶格體積隨 Ti 含量增加成比例，且紅外光波長在  $960\text{cm}^{-1}$  時的指紋光譜。Li 等人使用 244nm 的激發激光收集 TS-1 的拉曼光譜 ( $40984\text{cm}^{-1}$ )，發現中心配體 (O) 至金屬 (Ti) 電荷轉移躍遷 (LMCT) 的低能尾部，在與四面體  $\text{TiO}_4$  單元中的 Ti 中心配位上四個幾乎相等的氧原子，導致四面體單元的對稱膨脹。研究亦 UV/Vis 漫反射光譜 (DRS) 探討 TS-1 中的  $\text{TiO}_4$  基團在  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  溶液中，部分氧化反應的關鍵行為。並介紹其他使用 EPR，IR，Raman，EXAFS 和計算方法來研究在鈦矽酸鹽上加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  (或更多的複雜物質如叔丁基過氧化物) 時形成的絡合物。兩種最常提出的結構是 Ti-側邊過氧化物物種或是末端 Ti-氫過氧化物物種。

## (3) 觀察氧化還原過程中，摻雜銅原子之沸石觸媒有何變化：

銅觸媒在氨氣輔助下對氧化氮氣體選擇性催化還原( $\text{NH}_3\text{-SCR De-Nox}$ )有著優異性能，以小孔徑Cu-CHA沸石為研究對象，在微反應器中提供適當之溫度、壓力、載氣等反應條件、透過 Operando光譜監測多相催化。實驗步驟先以EXAFS定義出銅的區域，接著銅觸媒表面吸附氨後，通入NO及 $\text{O}_2$ ，透過FTIR量測其變化確認銅表面與Nox鍵結，結合即時(In-situ) XAS與密度泛函理論 (Density functional theory, DFT) 推論出Nox在觸媒上的氧化還原機制。

## Reference

1. Silvia Bordiga et al. Chem. Soc. Rev. 2015, **44**, 7262-7341.
2. Silvia Bordiga et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2002, **41**, 4734-4737.
3. Kirill A. Lomachenko et al. J. Am. Chem. Soc., 2016, **138**, 12025–12028.



## 參、心得與建議事項

感謝公司及上級長官的支持讓本人有機會前往義大利參加第13屆歐洲催化會議 (EUROPACAT 2017)。藉由會中蒐集的資訊與簡報，有助於接觸到現階段全球觸媒及催化方面最新技術以及發展趨勢，對目前在化學品加氫催化技術與觸媒評估等相關研究的投入有很大的助益。參與此研討會相較於僅依據論文或國內的資訊，在瞭解國際研究團隊的研究方向及方式上，顯得事半功倍，有利於未來研發工作。此次出國參加研討會獲益良多，有下列幾點建議：

1. 由國外發表的論文可發現，學術單位與業界合作的比例非常高，且很多應用研究的學者們都會與觸媒廠商合作，進行製程參數探討。因此在新型化學品開發上應可學習這樣的模式，加快研發速度。
2. 由會議中發表的研究議題與論文數量可發現：以生質來源取代化石燃料製造燃料或是化學品的研究、替代性潔淨能源議題(如氫氣製造、燃料電池)、光催化反應，二氧化碳的再利用等技術及綠色環保產品發展趨勢非常明顯，這些與人們未來生活習慣息息相關的領域都值得我們評估投入研究以創造公司的新價值。
3. 對於觸媒光譜分析，國內學者投入相當多的研究，用以鑑定觸媒表面狀態、電子結構，協助建立反應機構。而國內同步輻射中心在光電子譜分析研發能量豐沛，未來若有相關需要，建議可尋求合作，加快研發腳步。
4. 雖然網路資訊相當發達，但仍不像人與人之間面對面互動來的直接，建議公司未來能多多支持同仁參與國際性研討會或其他公務出國的機會，將有助於了解國際間各項技術的發展變動並可直接面對面做交流。

## 肆、具體成效

1. 透過與會各國優秀研發人員進行切磋交流，討論研發及工業化相關問題，並增加公司能見度。
2. 參與其他議題的聆聽，如觸媒與催化概念延伸、工業催化技術等，對於本組未來研發方向具有建設性的參考價值。
3. 瞭解會議中頁岩油發展、新觸媒設計、反應機構的探討、分子模擬、化學品研發、重組與加氫催化技術、環保產品、光譜分析等新知識與產業界脈動對研究工作有很大的助益。
4. 接觸到儀器設備商，收集到新型儀器的資訊，未來可評估引進的可行性，提高研發能量。