

化學還原法製備 Ag/Mg₂AlO 觸媒之研究-

α,β -不飽和醛選擇性氫化反應

莊依蕙^a、游汶政^b、廖炳傑^b、陳吟足^{*a}

^a國立中央大學化學工程與材料工程學系

^b桃園創新技術學院化學工程與材料工程學系

*Email: ynzuchen@cc.ncu.edu.tw

摘要

本研究以臨濕含浸法，將硝酸銀含浸並乾燥固著於 Mg₂AlO 擔體上，以 NaBH₄ 化學還原製備 Ag/Mg₂AlO 觸媒。不同於硝酸銀含浸於 γ -Al₂O₃ 與 SiO₂ 擔體之觸媒，研究過程中發現以 100~150°C 乾燥固著時，觸媒顏色明顯由白色轉變為黑色，用於檸檬醛選擇性氫化反應具有媲美金觸媒的活性與選擇率，Mg₂AlO 擔體的強鹼性能促進硝酸銀於 150°C 乾燥固著時，部分分解成銀而呈現好活性，若再以 NaBH₄ 還原處理，將尚未分解的硝酸銀完全還原，活性卻遠低於未還原之觸媒，這是因為 Na 離子殘留削弱觸媒活性。150°C 乾燥固著溫度不足以將硝酸銀固著於擔體上，銀顆粒會聚集，且硝酸銀易溶出於還原液中還原成奈米銀顆粒，使得還原液呈現高於觸媒的活性。本研究發現硝酸銀採簡單的含浸與乾燥固著，即可得到具有高活性及選擇率的銀觸媒，用於 α,β -不飽和醛選擇性氫化反應。

Keywords: Ag、Mg₂AlO、NaBH₄、 α,β -不飽和醛、氫化反應

NSC Project no.: NSC 100-2221-E-008-060

1 簡介

Mg_xAlO-hydrotalcite 屬於一種陰離子性層狀黏土礦物，加熱過程中結構會變化，溫度範圍 70~190°C，僅有層狀結構間隙 H₂O 的逸散，hydrotalcite 結構仍保持完整，溫度範圍 190~280°C，Al-OH 氫氧基與碳酸根離子分解，並以 H₂O 及 CO₂ 形式釋出，溫度 280°C 以上，Mg-OH 氫氧基開始分解，結構也開始崩解。Hydrotalcite 具相當的表面積、機械性質及強鹼性質，被廣泛應用於觸媒的設計中[1,2,3,4]。本實驗室過去研究金觸媒，以 Mg_xAlO-hydrotalcite 為擔體，製得 Au/Mg₂AlO 觸媒，應

用於 α,β -不飽和醛選擇性氫化反應研究[5]。Au/Mg₂AlO 觸媒可有效選擇氫化共軛 C=C/C=O 鍵的 C=O 鍵，藉擔體效應探討發現具強鹼性的 Mg₂AlO 擔體於 α,β -不飽和醛選擇性氫化反應遠優於其他擔體的表現[6]。

金觸媒可有效應用於 α,β -不飽和醛選擇性氫化反應，銀與金同族，應有相似化性，然而銀的 d 軌域為完全填滿的狀態，氫分子不易在銀顆粒上解離吸附，限制了氫化反應的應用。Claus 等[7]將銀負載於 SiO₂ 並應用於氣相不飽和醛選擇性氫化反應，發現對不飽和醇的選擇率高達 63%，不同於典型貴重金屬 (Ru, Pt, Rh) 負載於 SiO₂ 上的選擇性氫化結果。本實驗室以傳統臨濕含浸法經含浸、250°C 煅燒、400°C 還原製備 Ag/Mg₂AlO 觸媒，應用於檸檬醛選擇性氫化反應，所製備之銀觸媒活性不及金觸媒，但選擇率不亞於金觸媒[8]。本研究改變傳統臨濕含浸法製備觸媒之方式，將硝酸銀含浸並乾燥固著於 Mg₂AlO 擔體上，使用 NaBH₄ 化學還原製備銀觸媒 Ag/Mg₂AlO，避免發生燒結，擬藉此得到性能更佳的銀觸媒，進行檸檬醛選擇性氫化研究。

2 研究方法

1. 觸媒製備與鑑定

Mg₂AlO 擔體是以硝酸鎂與硝酸鋁為前驅鹽，氫氧化鉀與碳酸鉀為鹼液，等速率混合並於 30°C 下充分攪拌熟化，經 100°C 煅燒，製備 Mg/Al 莫耳比例為 2 的 Mg₂AlO-hydrotalcite 擔體。本研究以硝酸銀為前驅鹽，採臨濕含浸法將硝酸銀含浸並乾燥固著於 Mg₂AlO 擔體上，以 NaBH₄ 化學還原製備觸媒。觸媒分為兩大類，一為乾燥固著，未經 NaBH₄ 還原的 Ag*/Mg₂AlO 觸媒，另一為乾燥固著後再以 NaBH₄ 進行還原的 Ag/Mg₂AlO 觸媒。其他擔體銀觸媒同樣採臨濕含浸法，經含浸、乾燥固著及 NaBH₄ 化學還原，得到 10% Ag/support 觸媒。藉由 XRD、TEM、XPS 分析討論觸媒物理結構、表面性

質與觸媒活性之關係。

2. 氫化反應測試

反應於一160 ml不銹鋼電磁攪拌式高壓反應釜(Parr 4842)中進行液相批次反應。模式標準反應條件為：0.75 g 10%銀觸媒/ 2 ml reatant/ 78 ml solvent，反應溫度為120℃，反應總壓為120 psig，反應時間為三小時。反應產物以GC-FID分析，層析管柱為SUPELCOWAX™-10 Capillary Column 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm film thickness。本研究進行的反應有檸檬醛、肉桂醛、巴豆醛氫化反應，各別氫化途徑如圖1所示。

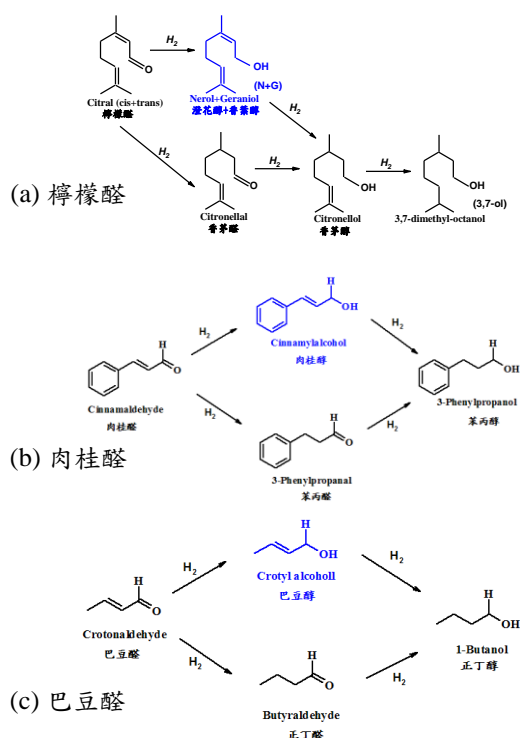


圖 1: α,β -不飽和醛選擇性氫化途徑

3 結果與討論

1. $\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$

本研究將不同乾燥固著溫度之10% $\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$ 未還原觸媒進行檸檬醛氫化反應，結果列於表1。以XRD觀察硝酸銀的分解(圖2)，以XPS分析觸媒表面 Ag^0 比例(圖3)，以TEM分析銀顆粒大小(圖4)。 $\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$ 未還原觸媒即使以低溫的50℃為乾燥固著溫度，就具有相當的活性，隨乾燥固著溫度上升，觸媒顏色由白變黑，硝酸銀部分分解成 Ag^0 ，平均粒徑約為2.5 nm，於150℃有最佳活性與選擇率。乾燥固著溫度大於150℃，XRD銀特徵峰增強，TEM粒徑增大至3.7 nm，銀顆粒聚集，活性明顯下降。硝酸銀擔載於 Mg_2AlO -hydrotalcite擔體

不需經過高溫煅燒與還原，只經100~150℃的乾燥固著就能使硝酸銀部分分解，得到活性與選擇率極佳的銀觸媒。

表 1: $\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$ 觸媒於檸檬醛氫化反應結果

Catalyst	T_f (°C)	Conv. (%) ^a	Sele. (%) ^a
$\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$	200	76.4	94.8
$\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$	150	92.0	94.4
$\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$	100	85.9	95.0
$\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$	50	58.5	92.8

T_f : 乾燥固著溫度; a: 檸檬醛二小時反應

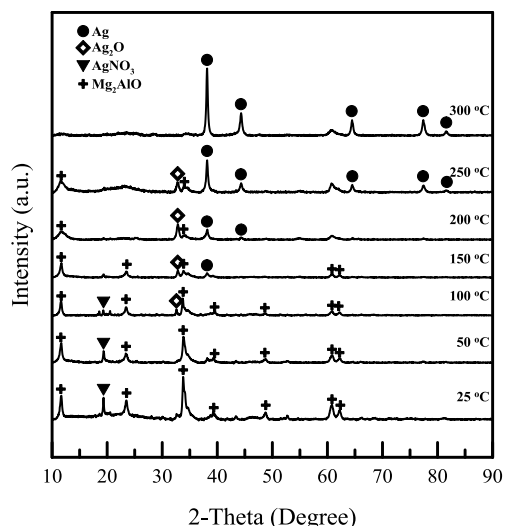
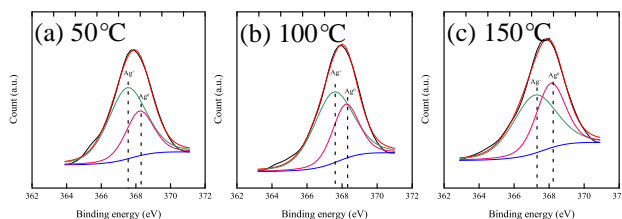


圖 2: 10% $\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$ 未還原觸媒的 X-ray 繞射圖譜



Catalyst	T_f (°C)	Ag^0 (%)	Ag^+ (%)
$\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$	50	28.0	72.0
$\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$	100	35.2	64.8
$\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$	150	42.9	57.1

T_f : 乾燥固著溫度

圖 3: $\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$ 未還原觸媒之 Ag 3d XPS 能譜圖

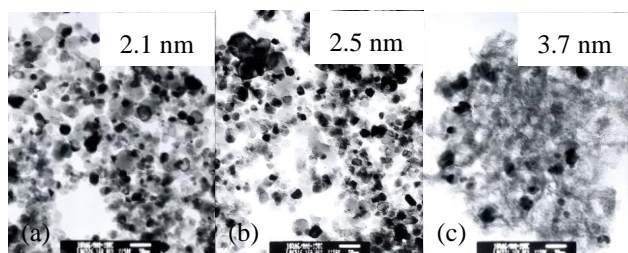


圖 4: 10% Ag*/Mg₂AlO 觸媒之 TEM 影像圖及粒徑分析
乾燥固著溫度: (a) 100°C ; (b) 150°C ; (c) 200°C

2. Ag/Mg₂AlO

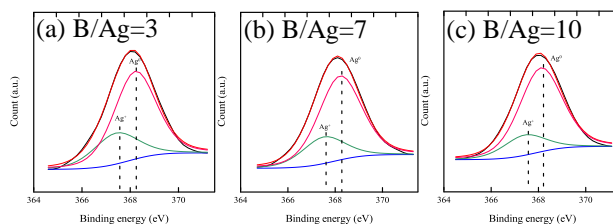
10% Ag/Mg₂AlO 還原觸媒，是將 10% Ag*/Mg₂AlO 未還原觸媒經 NaBH₄ 還原程序所得。NaBH₄ 還原程序可將固著於擔體上尚未分解的硝酸銀還原成 Ag⁰，採過去經驗比例值 NaBH₄/Ag = 3 作為還原劑使用量，於檸檬醛選擇性氫化反應結果不如預期，反應二小時轉化率僅 14.8%，遠低於未還原觸媒之 92.0%。考量還原過程硼氫化鈉會快速部分水解，增加 NaBH₄ 用量，觀察還原劑用量對觸媒活性之影響，結果列於表 2，硼氫化鈉用量於 NaBH₄/Ag = 10 還原所得觸媒反應活性最佳，但仍不及未還原觸媒的反應活性。

表 2：Ag/Mg₂AlO 觸媒於檸檬醛氫化反應結果

Catalyst	NaBH ₄ /Ag	Conv. (%) ^a	Sele. (%) ^a
Ag/Mg ₂ AlO	3	14.8	79.0
Ag/Mg ₂ AlO	5	27.5	89.4
Ag/Mg ₂ AlO	7	47.5	94.7
Ag/Mg ₂ AlO	10	61.5	94.2

a: 檸檬醛二小時反應

圖 5 為 XPS 分析 Ag/Mg₂AlO 觸媒表面銀價態比例，Ag⁰ 比例隨還原劑用量增加而增加。圖 6 為 TEM 分析 Ag/Mg₂AlO 及 Ag*/Mg₂AlO 觸媒，Ag/Mg₂AlO 觸媒的平均粒徑明顯大於 Ag*/Mg₂AlO 觸媒，但 Ag/Mg₂AlO 仍有高達 71.0% 的小粒徑 (d < 2 nm)，活性卻遠不及 Ag*/Mg₂AlO，影響觸媒活性應有其他因素。觸媒經 NaBH₄ 還原程序，Na 離子的殘留可能削弱銀觸媒活性，故將 Ag*/Mg₂AlO 觸媒以 1 M NaOH 浸泡，再經水洗後進行反應，並與 Ag*/Mg₂AlO 觸媒比較，反應二小時轉化率大幅由 92.0% 下降至 22.6%，間接證明 Na 離子殘留確實會大幅削弱銀觸媒活性。



Catalyst	NaBH ₄ /Ag	Ag ⁰ (%)	Ag ⁺ (%)
Ag/Mg ₂ AlO	3	72.9	27.1
Ag/Mg ₂ AlO	7	76.2	23.8
Ag/Mg ₂ AlO	10	81.0	19.0

T_f: 乾燥固著溫度

圖 5: Ag/Mg₂AlO 還原觸媒之 Ag 3d XPS 能譜圖

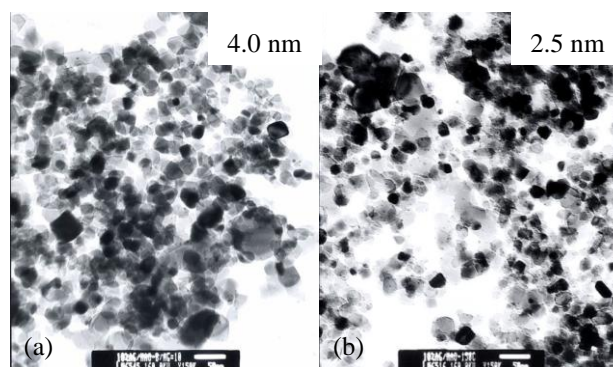


圖 6: 10% Ag/Mg₂AlO 觸媒之 TEM 影像圖及粒徑分析
(a) NaBH₄/Ag=10 觸媒 ; (b) Ag*/Mg₂AlO 觸媒

Catalyst	d < 2 nm (%)	d > 2 nm (%)
10% Ag*/Mg ₂ AlO	87.9	12.1
10% Ag/Mg ₂ AlO	71.0	29.0

a: TEM 粒徑分析

為了進一步了解 150°C 乾燥固著溫度不夠高所造成之影響，本研究以觸媒還原液進行檸檬醛選擇性氫化反應測試，結果列於表 3，還原液是以 NaBH₄ 於水溶液中還原觸媒，將固體觸媒分離後所剩餘的液體。還原液呈現不錯的催化活性，這是硝酸銀溶出被 NaBH₄ 還原成奈米銀之故。還原劑用量較低時 (NaBH₄/Ag=3、5、7)，硝酸銀來不及被還原就溶出至還原液，在還原液中被還原成奈米銀，使得還原液具有高於觸媒的活性。隨硼氫化鈉用量增加，硝酸銀在擔體上還原成銀的量也較多，觸媒活性隨 NaBH₄ 用量提升，硝酸銀溶出至還原液中被還原的量減少，所以還原液的活性隨 NaBH₄ 用量而遞減。本研究另將硝酸銀以臨濕含浸法擔載於 SiO₂ 及 γ-Al₂O₃ 擔體，提高乾燥固著溫度，探討乾燥固著溫度之影響。

表3: Ag/Mg₂AlO觸媒與還原液於檸檬醛氫化反應結果

NaBH ₄ /Ag	T _f (°C)	Conv. (%) ^a	
		觸媒	還原液
3	150	14.8	95.3
5	150	27.5	81.3
7	150	47.5	65.4
10	150	61.5	42.9

T_f: 乾燥固著溫度; a: 檸檬醛二小時反應

Ag/SiO₂觸媒於檸檬醛氫化反應結果列於表4，採NaBH₄/Ag=3用量製備，活性會隨乾燥固著溫度提升而增加，於250°C為乾燥固著溫度有最佳活性，另提升還原劑用量(NaBH₄/Ag=10)，轉化率與NaBH₄/Ag=3之用量時相當，提高乾燥固著溫度可使硝酸銀在擔體上的固著力增加，硝酸銀較不易溶出，NaBH₄/Ag=3就足以還原觸媒。Ag/γ-Al₂O₃則與Ag/SiO₂觸媒相似。表5為不同擔體銀觸媒最適製備條件下之反應結果，以Mg₂AlO為擔體的Ag*/Mg₂AlO觸媒及Ag/Mg₂AlO觸媒都具有高活性與高選擇率，顯見Mg₂AlO擔體於檸檬醛不飽和選擇性氫化反應的優勢。Ag/SiO₂觸媒及Ag/γ-Al₂O₃觸媒可藉由升溫強化硝酸銀在擔體上的固著力，但無法排除使用NaBH₄會有Na離子殘留削弱銀觸媒活性的影響，反應活性仍低於Ag/Mg₂AlO還原觸媒，更遠不及Ag*/Mg₂AlO未還原觸媒。

本研究發現NaBH₄化學還原法不適用於Mg₂AlO擔體，Mg₂AlO擔體的強鹼性基可促進硝酸銀部分分解，於150°C乾燥固著溫度即可得到高活性觸媒Ag*/Mg₂AlO，此不經NaBH₄還原的觸媒，可避免Na離子的殘留，用於α,β-不飽和醛選擇性氫化反應，呈現高活性及高選擇率。

表4: Ag/SiO₂觸媒於檸檬醛氫化反應結果

Catalyst	T _f (°C)	Conv. (%) ^a
Ag/SiO ₂	150	18.7
Ag/SiO ₂	200	24.4
Ag/SiO ₂	250	31.5
Ag/SiO ₂ ^b	250	32.3

a: 檸檬醛二小時轉化率; b: NaBH₄ = 10

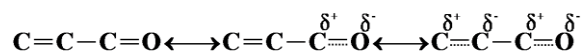
表5: Ag/support觸媒於檸檬醛氫化反應結果

Catalyst	T _f (°C)	Conv. (%) ^a	Sele. (%) ^a
Ag*/Mg ₂ AlO	150	92.0	94.4
Ag/Mg ₂ AlO	150	61.5	94.2
Ag/γ-Al ₂ O ₃	250	36.2	86.1
Ag/SiO ₂	250	32.3	84.0

T_f: 乾燥固著溫度; a: 檸檬醛二小時反應

3. Ag*/Mg₂AlO觸媒於α,β-不飽和醛選擇性氫化

本研究採簡單含浸與150°C乾燥固著的Ag*/Mg₂AlO觸媒，以乙醇作為反應溶劑，觀察銀觸媒於α,β-不飽和醛選擇性氫化反應之行為。圖7為10%Ag*/Mg₂AlO觸媒於檸檬醛選擇性氫化反應之全程產物分佈圖，優先選擇性氫化共軛C=C/C=O鍵中的C=O鍵成橙花醇與香葉醇，且不會繼續成全氫化產物，於完全反應時，橙花醇與香葉醇產率達到最大值(94.7%)。同時，只有少部份共軛C=C/C=O鍵中的C=C鍵被氫化成香茅醛，且繼續被氫化成全氫化產物香茅醇。為進一步了解10%Ag*/Mg₂AlO觸媒對α,β-不飽和醛選擇性氫化之催化機理，以僅含C=C鍵之香葉醇及C=O鍵之香茅醛進行氫化反應，並與含有共軛C=C/C=O鍵之檸檬醛氫化比較(圖8)。活性依序為：C=C/C=O(檸檬醛) > C=O(香茅醛) >> C=C(香葉醇)。氫化C=O鍵活性遠大於C=C鍵，與第VIII族金屬觸媒催化性質完全相異。銀位於週期表IB族，d軌域電子為全滿狀態，反應物分子於銀表面吸附作用力為類似物理作用力的偶極作用力(dipole-dipole interaction)與瞬間偶極作用力(dispersion force)而非一般金屬之共價作用力，具強偶極之C=O鍵在銀表面上吸附強度遠大於非極性C=C鍵之吸附強度，因此C=O鍵氫化活性遠大於C=C鍵。共軛C=C/C=O鍵因共振產生非定域化(delocalization)的偶極，如下：



共軛C^{δ+}≡O^{δ-}在銀表面吸附較強，優先被選擇性氫化，同時也有一小部分共軛C^{δ+}≡C^{δ-}鍵被氫化。共軛C^{δ+}≡O^{δ-}鍵一旦被氫化，僅存的單一非極性C=C鍵於銀表面吸附力微弱，無法繼續被氫化。Ag*/Mg₂AlO觸媒於α,β-不飽和醛氫化反應之催化行為確與Au/Mg₂AlO相似，傾向於氫化共軛C=O鍵，且不繼續氫化僅存的單一C=C鍵。

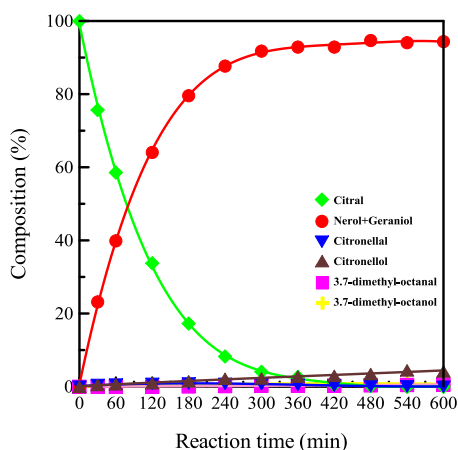


圖 7: $\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$ 於檸檬醛反應全程產物分布圖

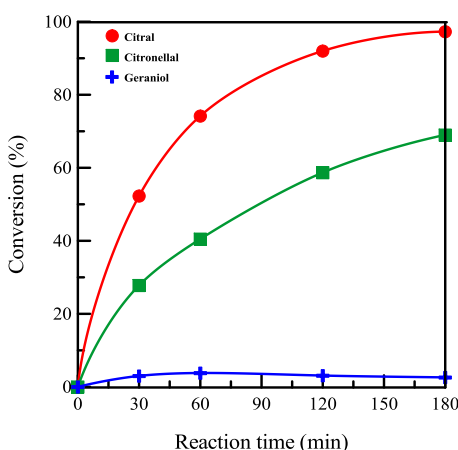


圖 8: 三種反應物轉化率與反應時間之關係

為探討反應物分子結構對 α,β -不飽和醛催化活性與選擇率之影響，進行檸檬醛(C_{10})、肉桂醛(C_9)及巴豆醛(C_4)氫化反應，圖 9 為 10% $\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$ 觸媒於三種反應物結果，反應活性依序為檸檬醛(C_{10}) > 肉桂醛(C_9) > 巴豆醛(C_4)，大分子反應活性較小分子佳(圖 9(a))。 α,β -不飽和醛分子皆具有帶極性的醛基與銀觸媒表面產生偶極作用力，且反應物與銀觸媒表面存在瞬間偶極作用力，分子愈大作用力愈強，因此大分子反應物活性較佳。不飽和醇選擇率依序為 94.7% (檸檬醛， C_{10}) > 74.5% (肉桂醛， C_9) > 52.3% (巴豆醛， C_4)，不飽和醛共軛 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 中 $\text{C}=\text{C}$ 鍵旁的取代基立體障礙越大，不飽和醇選擇率越高(圖 9(b))。 $\text{C}=\text{C}$ 鍵旁有苯環取代基的肉桂醛，其立體障礙應較大，但不飽和醇選擇率反不及檸檬醛，這是由於苯環參與共軛 $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O}$ 鍵的共振結構，增強反應物分子於銀觸媒表面吸附強度，迫使 $\text{C}=\text{C}$ 鍵被氫化機率提升。

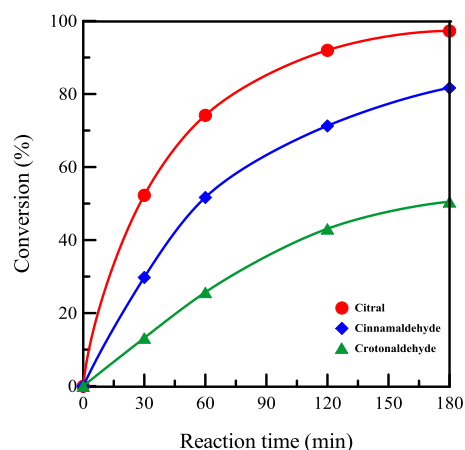


圖 9(a): $\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$ 於不同反應物之氫化轉化率比較

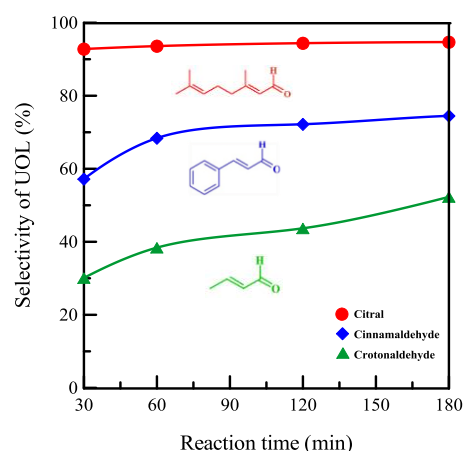


圖 9(b): $\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$ 於不同反應物不飽和醇選擇率

4 結論

本研究發現 Mg_2AlO -hydrotalcite 擔體的強鹼性基可促進硝酸銀的分解，將硝酸銀以臨濕含浸法負載於 Mg_2AlO -hydrotalcite 擔體，於 150°C 乾燥固著就能製得 $\text{Ag}^*/\text{Mg}_2\text{AlO}$ 觸媒，呈現媲美金觸媒的高活性及高選擇率，用於 α,β -不飽和醛選擇性氫化反應。

參考文獻

- [1] 李東穎. “Pd/hydrotalcite 觸媒於苯酚一步合成還己酮之研究”，國立中央大學，化學工程與材料工程學系，碩士論文，1997.
- [2] 蔡俊煌. “Ni/Mg-Al-O 觸媒於 CH_4/CO_2 重組反應之研究”，國立中央大學，化學工程與材料工程學系，碩士論文，2002.
- [3] 廖志偉. “一步合成甲基異丁基酮之多功能觸媒研究 -Pd(Ni)/hydrotalcite”，國立中央大學，化學工程與材料工程學系，碩士論文，1996.
- [4] C.T. Chang, B.J. Liaw, C.T. Huang, Y.Z. Chen.

“Preparation of Au/Mg_xAlO hydrotalcite catalysts for CO oxidation”, *Appl. Catal. A: Gen.*, **332**, pp. 216-224, 2007.

- [5] 游焜竣. “Au/Mg_xAlO-hydrotalcite觸媒於 α,β -不飽和醛選擇性氫化反應之研究”, 國立中央大學, 化學工程與材料工程學系, 碩士論文, 2008.
- [6] 吳佩珊. “Au觸媒於 α,β -不飽和醛選擇性氫化反應之擔體效應研究”, 國立中央大學, 化學工程與材料工程學系, 碩士論文, 2010.
- [7] P. Claus. “Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds”, *Top. Catal.*, **5**, pp. 51-62, 1998.
- [8] 王駿. “Ag/Mg_xAlO-hydrotalcite觸媒於 α,β -不飽和醛選擇性氫化反應之研究”, 國立中央大學, 化學工程與材料工程學系, 碩士論文, 2011.