

# 2014 年臺灣國際科學展覽會

## 優勝作品專輯

作品編號 030004

參展科別 化學

作品名稱 可重複使用之新型固體酸在藥物合成與生  
質能的催化應用

得獎獎項 大會獎：一等獎

美國 ISEF 正選代表：美國第 65 屆國際科  
技展覽會

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學

指導教師 許名智、鄭淑芬

作者姓名 沈玉宣

關鍵字 固體酸、纖維素、生質能

## 作者簡介



大家好我是沈玉宣，今年 18 歲。目前就讀於北一女中三年級，十分幸運能夠進數理資優班，平時就喜歡閱讀科普類文章或小說吸收新知，憑著一顆喜愛科學的心和動手做實驗的熱忱，加上同樣對化學最感興趣，選擇了化學專研，在踏入有機這個領域後更加深了我對化學的熱愛。

很開心這次在眾多人的幫助下能夠進國際科展，從零什麼都不懂的我到慢慢完成作品，這些日子以來，幾乎每個禮拜都跑實驗室，慢慢摸索，學習許多有機知識，使用以往所沒見過的精密儀器，克服困難與挫折。真的十分感謝教授、老師、各位學長姐以及同學們的協助與鼓勵，讓我不僅對自己的作品有了更進一步的認識與自信，開拓我們的視野，而我們彼此也有了更好的默契與相互扶持的力量，更讓我們在實驗室的日子成為難能可貴的經驗及回憶。

# 可重複使用之固體酸在藥物合成與生質能的催化應用

## 摘要

生質能源是最佳的能源之一，而固體酸觸媒最能符合綠色化學，因此本研究要開發一種可以水解纖維素得到生質能的固體酸觸媒。

將芳香族 X 與 3-氯丙基三甲氧基矽烷反應，產物嫁接至中孔洞 SBA-15-p 上，再進行礦酸化，得到固體酸 TPS-SBA-15-p，將其應用在催化酯化反應及阿斯匹靈的合成，催化效果優於已發表的固體酸觸媒。

將 TPS-SBA-15-p 應用在催化水解纖維素，2 g 纖維素與 0.5 g 觸媒在不鏽鋼高壓反應鍋中加熱至 150°C 反應 7 天，轉化率達 75.7%，主產物為乙醯丙酸及癸烷，兩者碳數佔全部產物碳數的 64%，乙醯丙酸的用途很廣，而癸烷是汽柴油的成分。

另外，TPS-SBA-15-p 具有兩種催化活性位置，此兩種催化活性官能基具有協同催化作用，因此很容易催化水解二噁烷(dioxane)及苯甲醚，也就具有催化水解纖維素的能力。

# Synthesis and Applications of Reusable New Solid Acid Catalysts in Biofuel and Pharmaceuticals Preparation

## Abstract

The production of biofuels is of significant global importance for reducing the impact of environmental pollution and for conserving finite energy resources. However, catalysts used in present industrial processes for biofuels production are strong acids or bases but all in liquid form, which are not environmentally-friendly and cannot be regenerated.

A new solid acid catalyst, **TPS-SBA-15-p** and several known solid acids were prepared. In comparison with known solid catalysts, **TPS-SBA-15-p** demonstrated excellent catalytic activity and reusability in the production of biodiesel.

**TPS-SBA-15-p** was also studied in dioxane hydrolysis, a model compound of cellulose. The results showed that both the nucleophilic group and the Brønsted acid site are needed and have to be in the vicinity to hydrolyze dioxane. The high conversion rate of **TPS-SBA-15-p**, demonstrated the requirement of a synergistic effect in the reaction.

After the study of dioxane hydrolysis, **TPS-SBA-15-p** was used as the catalyst in the hydrolysis of cellulose. It showed high selectivity in forming levulinic acid and n-decane. However the mechanism for the production of decane, a component of gasoline, is under investigation.

# 壹、 前言

## 一、研究動機

近年來，能源不足的危機日益嚴重，人們積極尋找各種代替能源。其中在生質燃料方面，纖維酒精頗受矚目，因為它能充分利用農業廢棄物以及不可食用的纖維質，避免為了種植能源作物而侵占糧食作物的耕地，造成糧食危機，達到綠色化學永續發展的目的。本實驗自行設計合成新型固體酸，進行纖維素水解反應，希望能成功水解纖維素，以解決現今能源短缺危機。

同時，固體酸也適合用於酯化反應、阿斯匹靈的合成反應，它可以代替硫酸成為催化劑，能夠在反應完後輕鬆與產物分離，不影響酯類進行之後的反應，並且重複使用，有利於環境的永續發展。

## 二、研究目的

(一) 研發具有質子酸及親核基協同催化效果的新型固體酸(TPS-SBA-15-p)

(二) 利用自製固體酸催化棕櫚酸與甲醇的酯化反應

(三) 利用自製固體酸催化阿斯匹靈的合成反應

(四) 利用自製固體酸催化水解纖維素，鑑定產物及產率

## 貳、 研究設備及器材

### 一、 器材

氣相層析儀（Gas chromatography; GC） 、液態核磁共振光譜儀（Nuclear Magnetic Resonance; NMR） 、X-光粉末繞射儀（XRD） 、氮氣吸附-脫附等溫曲線（N2 Adsorption-desorption isotherm） 、掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscopy; SEM） 、熱重分析（Thermogravimetric analysis; TGA） 、氣相層析質譜儀（Gas chromatography-Mass spectrometry; GC-MS） 。

### 二、 藥品

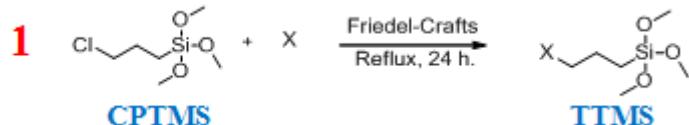
甲醇、棕櫚酸、纖維素、柳酸、乙酐、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_12\text{O}_40$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、3-mercaptopropyl trimethoxysilane 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

## 參、 研究方法及過程

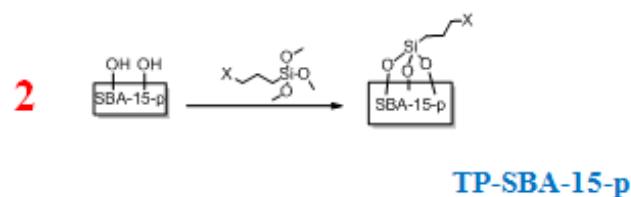
### 一、新型固體酸 TPS-SBA-15-p

#### (一) TPS-SBA-15-p 的合成

- 取 100 g 的 3-氯丙基三甲氧基矽烷(CPTMS)與 60 g 的某芳香族化合物，在 0.1 g 無水氯化鋁（可過量）的催化下反應迴流 24 小時，生成 3-芳香族-丙基三甲氧基矽烷(TTMS)。
- 取 2 g 的 P123 和 0.3248 g 的  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  溶解於 2 M 的 HCl 溶液，並在 10 °C 下持續攪拌 24 小時。接著在 35°C 下水浴恆溫一天後，加入 4.2 g 的四乙氧基矽烷 (TEOS)；2 小時後，再加入 0.7 g 的 3-芳香族-丙基三甲氧基矽烷(TTMS)。

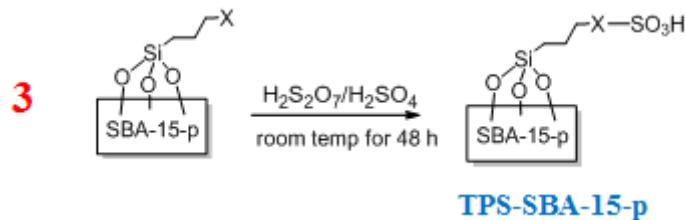


- 將此溶液於 35°C 環境攪拌 24 小時後，在 90°C 下水浴 24 小時。產生的沈澱物，經由過濾，水洗以及 100°C 下乾燥 4 小時後，以 1.5 L 的 EtOH 萃取 24 小時，重複萃取兩次，用以移除 P123 模板分子。所得到的材料為 TP-SBA-15-p。



4. 再以 5 mL H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 與 15 mL 1.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸性環境下，90°C 反應磺酸化  
24 小時，得到 TPS-SBA-15-p，以水清洗、乾燥，完成。

[由於在申請專利中，因此某芳香族化合物目前不方便公開，以 X 代表]



## (二) TPS-SBA-15-p 之性質鑑定 1

### 1. TPS-SBA-15-p 的 <sup>1</sup>H NMR 鑑定

圖 1 為 TPS-SBA-15-p 合成步驟的第一步鑑定，使用 <sup>1</sup>H NMR 測定。反應前 CPTMS 光譜下顯示了 a、b 兩吸收峰(a)，經過 24 小時反應後，a、b 兩峰偏移至，a'、b'(b)，且不再有 a、b 兩峰。顯示在反應 24 小時後，CPTMS 已經全部與芳香族 X 反應，生成我們需要的 TTMS。因此，在將 TTMS 嫁接到 SBA-15-p 時，能確定沒有 CPTMS 被嫁接上基座。

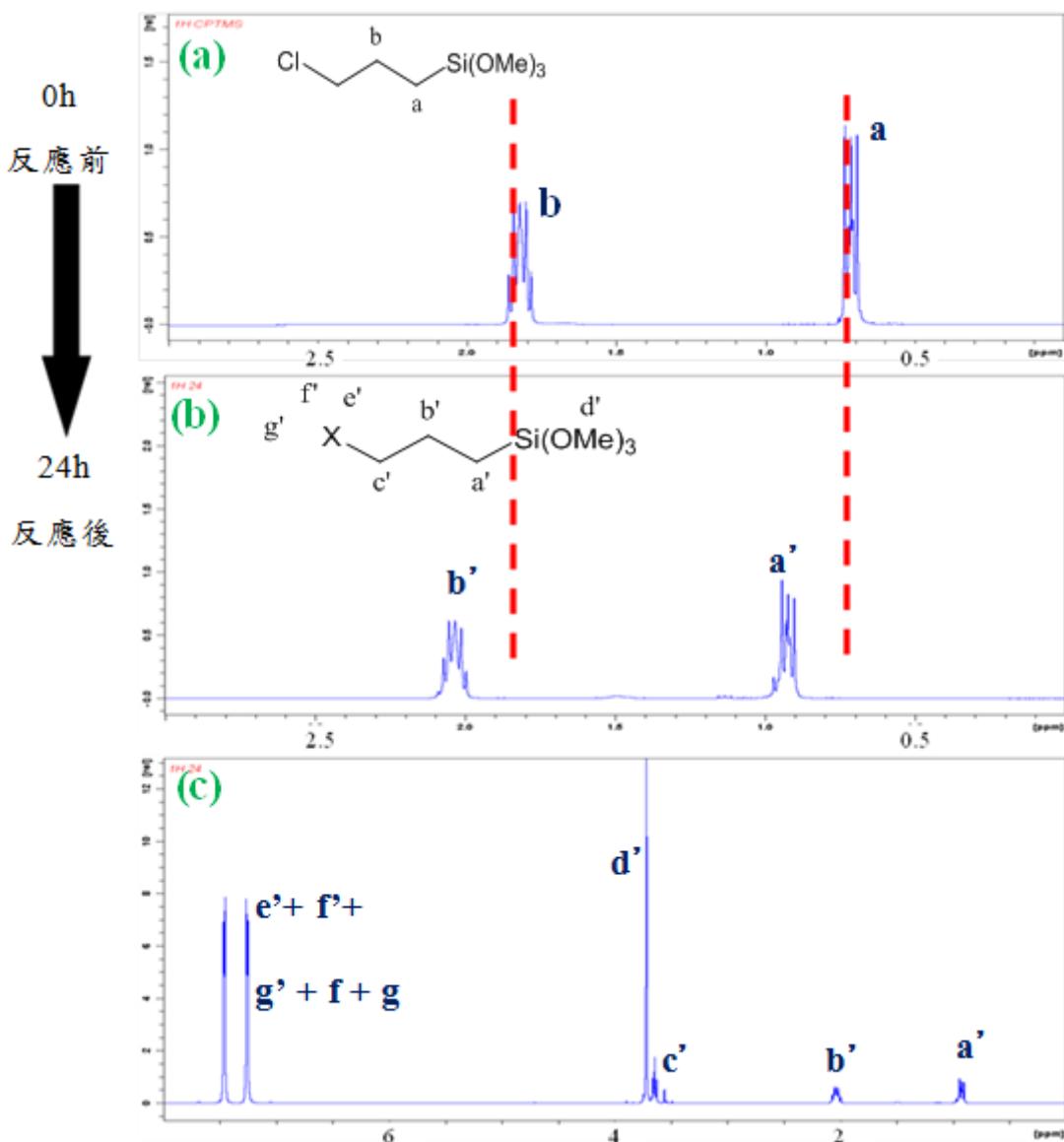


圖 1  $^1\text{H}$  NMR 光譜 (a) CPTMS, 和芳香族 X 反應 24 h,  
(b) 芳香族 x 0-3 ppm, 以及(c) 0-8 ppm

## 2. TPS-SBA-15-p 的 SEM 圖 2、3

圖 2 為 TPS-SBA-15-p 合成步驟的第二、三步鑑定，純矽 SBA-15-p 是分散性良好的六角平板，寬度約為  $1 \mu\text{m}$ ，厚度約為  $350 \text{ nm}$ 。進一步合成，將有機官能基加入 SBA-15-p 的結構後，對材料沒有太大的影響，所有材料還是保持著高分散的六角板狀外型，並且有芳香族 X 嫁接到 SBA-15-p 以及其孔洞中。但在礦酸化後的 SBA-15-p 其孔洞不明顯，

有被破壞的現象，而均勻散布的扁平六角型 SBA-15-p，其膠結團聚現象也越明顯。推測是因為礦酸化除了導致塊材內的 Si-OH 基團重縮合以外，塊材與塊材之間也會縮合，因此聚合現象在礦酸化後較明顯。

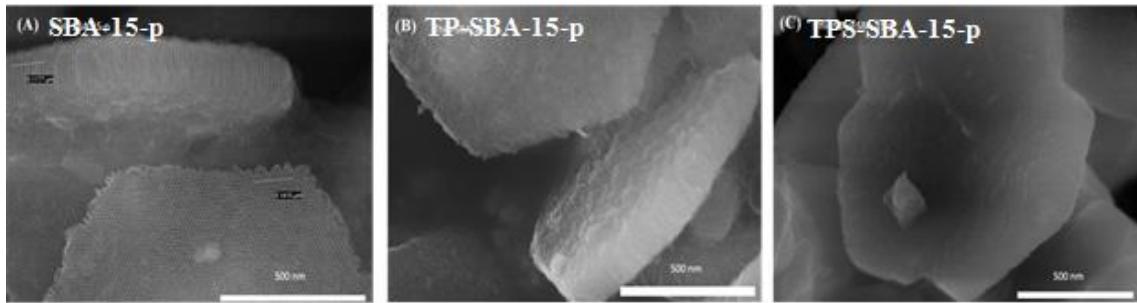
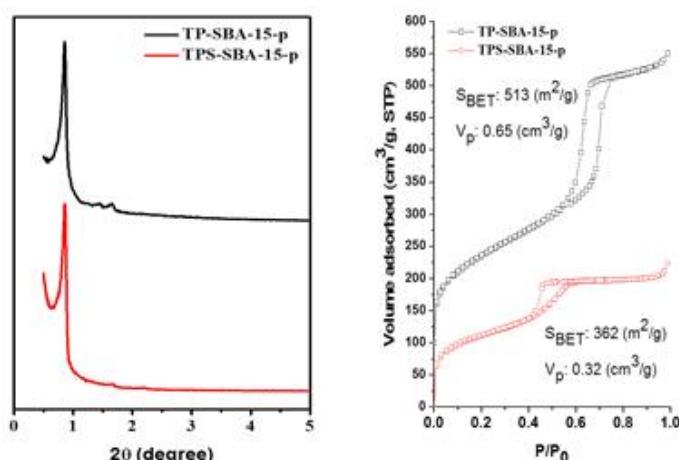


圖 2 純矽 SBA-15-p (a)、TP-SBA-15-p (b) 與 TPS-SBA-15-p (c) 之 SEM (Scale bar 皆為 500nm)

### 3. TPS-SBA-15-p 的 XRD 以及氮氣吸脫附曲線 3

圖 3、4 為 TPS-SBA-15-p 合成步驟的第三步鑑定，XRD 結果以及氮氣吸脫附曲線。XRD 結果中，礦酸化時由於加入焦硫酸以及濃硫酸，形成強酸。在 80°C 強酸水溶液環境下，二氧化矽骨架會重組、重新縮合，導致 TP-SBA-15-p 介孔二氧化矽材料的 (110) 與 (200) 繞射鋒強度減弱，且逐漸往高角度移動，說明隨著表面官能基量的增加孔洞結構規則性降低。氮氣吸脫附曲線顯示，硫酸化會破壞孔洞結構，並且使孔洞縮小。

圖 3 TPS-SBA-15-p 與 TP-SBA-15-p 之 XRD 以及氮氣吸脫附曲線



#### 4. TPS-SBA-15-p 的孔徑分佈曲線 3

圖 4，孔洞直徑逐漸縮小，說明了二氧化矽孔道表面上修飾了 X 官能基。而礦酸化會破壞孔洞結構，並且使孔洞縮小。

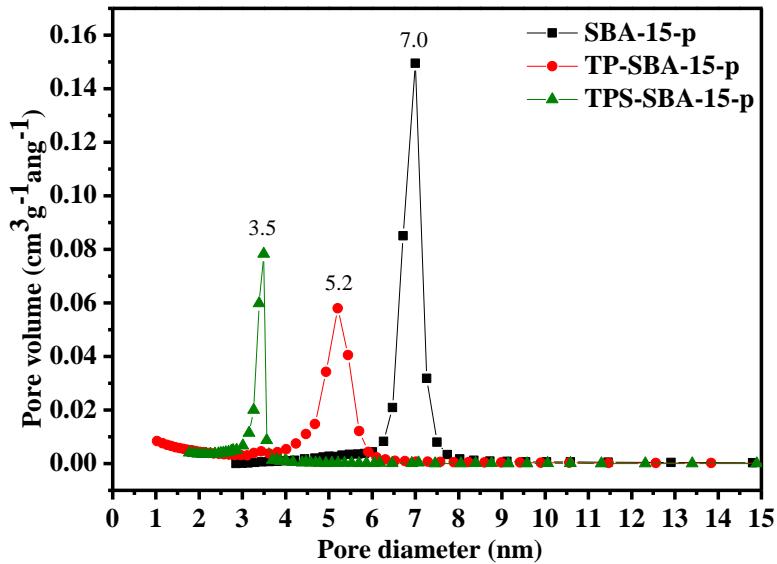


圖 4 純矽 SBA-15-p、TP-SBA-15-p 與 TPS-SBA-15-p 之孔洞分佈曲線。  
(由氮氣的脫附曲線求得)

#### 5. 固體酸的性質鑑定

表 1 整合圖 1 至圖 4，列出純 SBA-15-p、TP-與 TPS-材料的 TGA 與離子交換滴定所得的物理、化學性質。由表 1 所示，由於有機官能基的引入，導致表面積與孔體積減少；而礦酸化導致孔洞的破壞，表面積與孔洞直徑皆會再減少。另外，從硫-碳莫耳比分析數據，可知平均每個芳香族修飾上一個礦酸。

表 1 固體酸的物理性質

| Silica sample | S Content<br>(mmol/g) | Acid Capacity<br>(mmol H <sup>+</sup> /g) | $S_{\text{BET}}$<br>(m <sup>2</sup> /g) | $V_{\text{Total}}^3$<br>(cm <sup>3</sup> /g) | $\Phi_p$ (nm) |
|---------------|-----------------------|---|---|--|---------------|
| SBA-15-p      | -                     | -   | 823                                     | 0.98   | 7.0           |
| TP-SBA-15-p   | 1.011                 | -   | 513                                     | 0.65   | 5.2           |
| TPS-SBA-15-p  | 2.087                 | 1.012                                     | 362                                     | 0.32   | 3.5           |

## 二、對照組固體酸

### (一) 對照組固體酸的合成

#### 1. 硫酸化的二氧化鋯 (Sulfated zirconia ; S-ZrO<sub>2</sub>)

(1) 取 3.3 g 的 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 與 7.92 g 的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 於瑪瑙研鉢中物理混合，並暴露於空氣中 18 小時，使其充分吸收水氣。

(2) 以每分鐘 1 °C 的速率升溫至 700 °C，並在 700 °C 維持 5 小時使樣品在空氣下燒結、反應，完成。[Ref 1]

#### 2. 鎆鋯氧化物 (Tungsten zirconium oxide ; W-ZrO<sub>2</sub>)

(1) 取 3.3 g 的 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 和 0.2 g 的 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 與 1.0 g 的 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 於瑪瑙研鉢中物理混合，並暴露於空氣中 18 小時，使其充分吸收水氣。

(2) 以每分鐘 1 °C 的速率升溫至 600 °C，並在 600 °C 維持 5 小時使樣品在空氣下燒結、反應，完成。[Ref 1]

#### 3. 扁平狀丙基磺酸 SBA-15 (PS-SBA-15-p)

(3) 首先，取 2 g 的 P123 和 0.3248 g 的 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 溶解於 2 M 的 HCl 溶液，並在 10°C 下持續攪拌一整晚。

(4) 接著在 35°C 下水浴恆溫一天後，加入 4.2 g 的 TEOS；2 小時後，再加入 0.4 g 的 3-mercaptopropyl trimethoxysilane。

(5) 將此溶液於 35°C 環境攪拌 24 小時後，在 90°C 下水熱 24 小時。產生的沈澱物，經由過濾，水洗以及 100°C 下乾燥 4 小時後，以 1.5 L 的 EtOH 萃取 24 小時，重複兩次，用以移除 P123 模板分子，所得到的材料

(6) 再以 5 mL H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 與 15 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸性環境下，90 °C 反應 24 小時，將 SH 基團氧化成 SO<sub>3</sub>H 基團。

(7) 以水清洗、乾燥，完成。[Ref 2]

4. **Amberlyst-15**：本實驗使用的觸媒由 Sigma 公司購得；比表面積為 50 m<sup>2</sup>/g。

## (二) 固體酸的性質鑑定

### 1. 固體酸的 XRD 鑑定

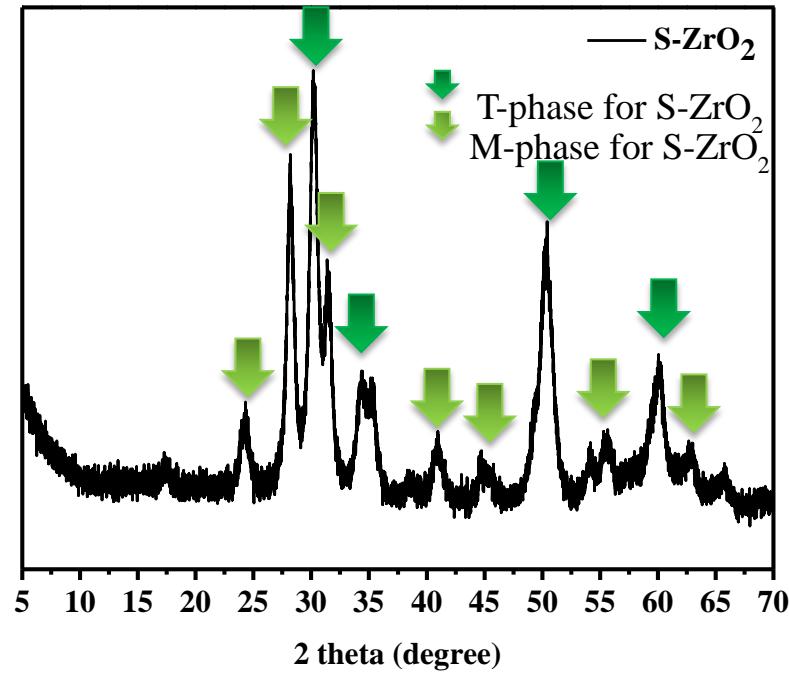


圖 5 S-ZrO<sub>2</sub> 之 XRD 圖

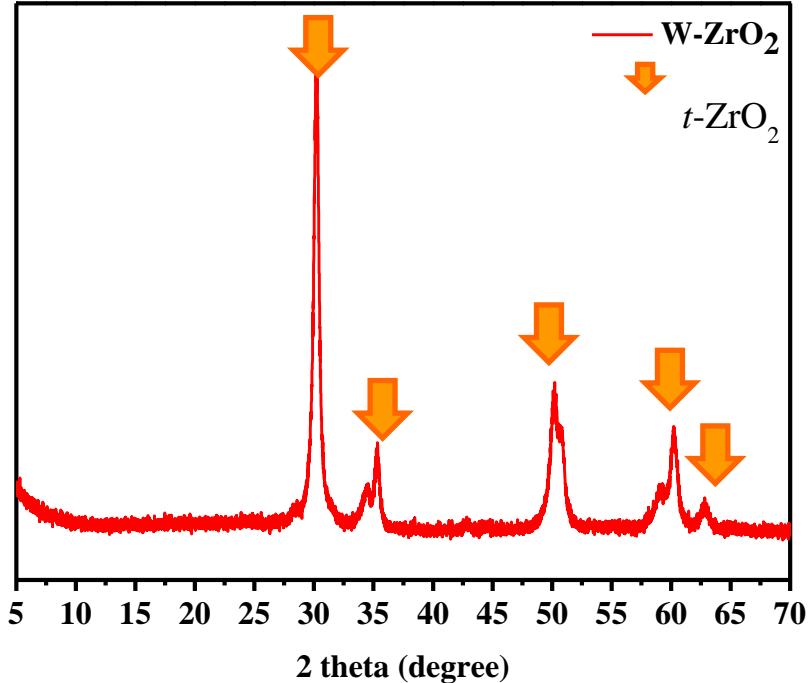


圖 6 W-ZrO<sub>2</sub> 之 XRD 圖

本實驗將自製的固體酸進行 XRD 檢測後，從圖 5 以及圖 6 並對照

論文上的 XRD 圖可知，我們成功合成出相同的觸媒。

## 2. 固體酸的酸含量分析

由表 2 中可知，Amberlyst-15 的酸量是所有觸媒中最高的，TPS-SBA-15-p 之酸含量是所有自製觸媒中含量最高的，而 W-ZrO<sub>2</sub> 的酸含量最低。

表 2 固體酸的酸含量

| 固體酸                | 酸含量 (mmol/g) |
|--------------------|--------------|
| TPS-SBA-15-p       | 1.012        |
| S-ZrO <sub>2</sub> | 0.32         |
| W-ZrO <sub>2</sub> | 0.18         |
| PS-SBA-15-p        | 0.92         |
| Amberlyst-15       | 4.2          |

## 三、實驗設計

### (一) 棕櫚酸與甲醇的酯化反應

- 取 0.1 mole 的棕櫚酸、1 mole 的甲醇與 0.58 g 的觸媒 (1 wt%)，在 100 mL 的圓底瓶中加熱迴流。
- 分別在 3 小時、6 小時以及 9 小時時取樣，以 Shimadzu GC-2014 檢測。

### (二) 阿斯匹靈的合成反應

- 取 2 g 的乙酐、1 g 的柳酸分別與 0.03 g 的觸媒 (1 wt%) 以及 0.0015 g 的觸媒 (0.5 wt%) 在試管中加熱至 70°C，分別反應 20、30 以及 40 分鐘。
- 使用 <sup>1</sup>H NMR 鑑定並積分。

### (三) 纖維素水解反應

1. 取 2 g 的纖維素、40 mL 的水以及 0.2 g 的各式觸媒在不鏽鋼高壓反應鍋中加熱至 150°C 反應 7 天。
2. 將產物進行過濾，將殘渣乾燥後以 TGA 進行鑑定，分析纖維素剩下的重量，得到纖維素的重量轉化率（conversion）；濾液則以正丁醇作為共溶劑，用 GC、GC-MS 以及  $^{13}\text{CNMR}$  進行產物的鑑定，並以產物 GC 鑑定圖之面積比，得到各產物的重量產率（yield）。

## 肆、 研究結果與討論

### 一、棕櫚酸與甲醇的酯化反應

#### (一) 研究方法

- 取 0.1mole 的棕櫚酸、1 mole 的甲醇與 0.58 g 的觸媒 (1 wt%)，在 100 mL 的圓底瓶 中加熱迴流。
- 分別在 3 小時、6 小時以及 9 小時取樣，以 Shimadzu GC-2014 檢測。

#### (二) 研究結果

表 3 以不同固體酸催化棕櫚酸與甲醇酯化反應之轉化率  
以及各固體酸的酸含量及固體酸的酸含量

| 固體酸                | 3 h 的產率<br>(%) | 6 h 的產率<br>(%) | 9 h 的產率<br>(%) | 酸含量<br>(mmol/g) |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| S-ZrO <sub>2</sub> | 41.0           | 67.6           | 79.1           | 0.32            |
| W-ZrO <sub>2</sub> | 22.7           | 43.8           | 55.4           | 0.18            |
| PS-SBA-15-p        | 63.4           | 65.8           | 76.8           | 0.92            |
| TPS-SBA-15-p       | 71.5           | 89.1           | 94.3           | 1.012           |
| Amberlyst-15       | 53.9           | 71.6           | 76.8           | 4.2             |

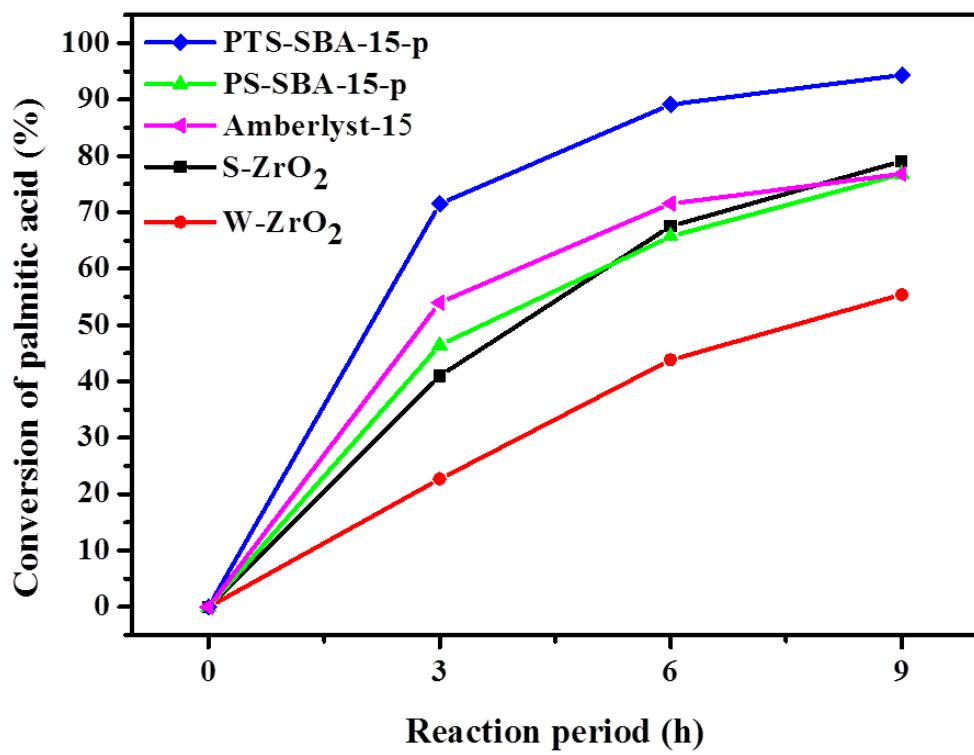


圖 7 以不同固體酸催化棕櫚酸與甲醇酯化反應之轉化率

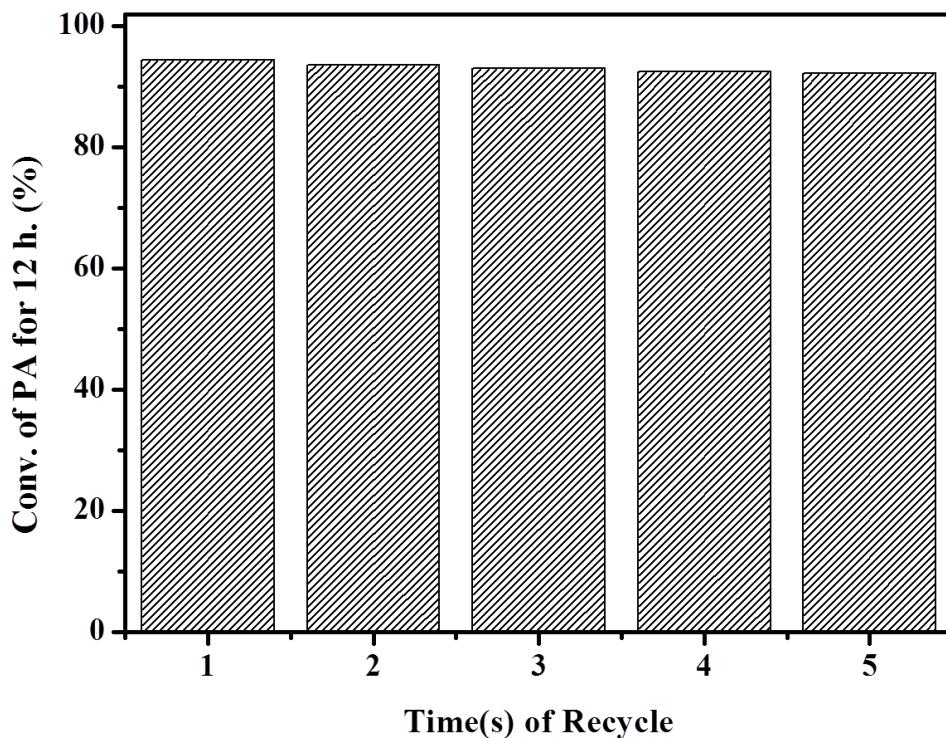


圖 8 TPS-SBA-15-p 催化棕櫚酸與甲醇酯化之重複使用轉化率。

每次反應時間為 24 小時，取第 12 小時的轉化率來作分析

### (三) 討論

1. 從表 3 以及圖 7 中清楚指出，具有芳香性礦酸由於酸性較強，在催化上皆優於烷基礦酸（PS-SBA-15-p），而 TPS-SBA-15-p 的反應活性超過 Amberlyst-15 resin，是因為 Amberlyst-15 resin 屬於聚合物（礦酸化聚苯乙烯），材料鋼性不夠，導致會有部分的質子酸活性位置被深埋在內部，而沒有參與反應，故其活性比 TPS-SBA-15-p 差。另外，所以有的觸媒中，以 W-ZrO<sub>2</sub> 的催化活性最差，因為 W-ZrO<sub>2</sub> 是路易士酸，較其他的布洛酸更不易於反應。
2. 重複性使用結果如圖 8 所示，藉由簡單的過濾以及 100°C 烘乾，將反應粉末刮下重新反應，每次反應時間為 24 小時。從圖中可知，隨著使用次數增加，棕櫚酸的轉化率只有微幅下降的情形；每次不超過 1%，第五次反應依然超過 92%，是因為 Si-O-Si 鍵結穩定不易斷裂、官能基熱穩定性好，以及孔洞大不易堵塞之特性，比起 Amberlyst-15 resin，重複使用效率好。

## 二、阿斯匹靈的合成反應

### (一) 研究方法

- 取 2 g 的乙酐、1 g 的柳酸分別與 0.03 g 的觸媒 (1 wt%) 以及 0.0015 g 的觸媒 (0.5 wt%) 在試管中加熱至 70°C，分別反應 20、30 以及 40 分鐘。
- 使用 NMR 鑑定並將面積積分。

### (二) 研究結果

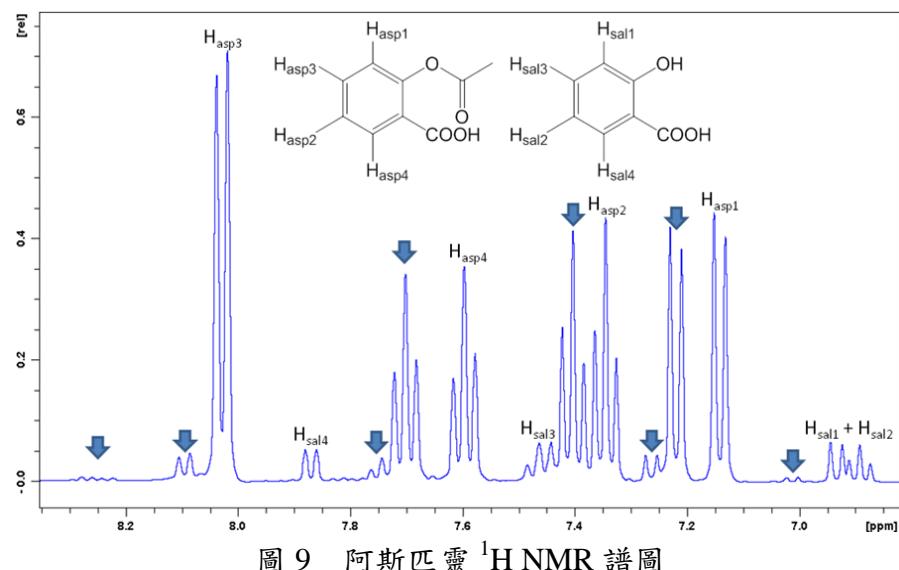


圖 9 阿斯匹靈  $^1\text{H}$  NMR 譜圖

表 4 以 1 wt% 不同固體酸催化阿斯匹靈酯化反應之產率

| 固體酸                | 20 mins   |            |           | 30 mins   |            |           |
|--------------------|-----------|------------|-----------|-----------|------------|-----------|
|                    | 柳酸消耗率 (%) | 阿斯匹靈產率 (%) | 油狀物產率 (%) | 柳酸消耗率 (%) | 阿斯匹靈產率 (%) | 油狀物產率 (%) |
|                    | (%)       | (%)        | (%)       | (%)       | (%)        | (%)       |
| S-ZrO <sub>2</sub> | 97.62     | 85.55      | 12.07     | 98.09     | 87.56      | 10.53     |
| W-ZrO <sub>2</sub> | 93.97     | 85.32      | 8.65      | 96.78     | 87.14      | 9.64      |
| PS-SBA-15-p        | 96.04     | 84.33      | 11.71     | 96.10     | 85.28      | 10.82     |
| TPS-SBA-15-p       | 95.31     | 85.15      | 10.16     | 98.34     | 87.21      | 11.13     |

|              |       |       |       |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Amberlyst-15 | 97.72 | 86.13 | 11.59 | 98.50 | 88.24 | 10.26 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

表 5 以 0.5 wt% 不同固體酸催化阿斯匹靈酯化反應之產率

| 固體酸                | 30 mins      |               |              | 40 mins      |               |              |
|--------------------|--------------|---------------|--------------|--------------|---------------|--------------|
|                    | 柳酸消耗率<br>(%) | 阿斯匹靈產率<br>(%) | 油狀物產率<br>(%) | 柳酸消耗率<br>(%) | 阿斯匹靈產率<br>(%) | 油狀物產率<br>(%) |
|                    |              |               |              |              |               |              |
| S-ZrO <sub>2</sub> | 82.57        | 77.61         | 4.95         | 90.34        | 80.45         | 9.89         |
| W-ZrO <sub>2</sub> | 76.32        | 75.88         | 0.44         | 84.73        | 78.51         | 6.22         |
| PS-SBA-15-p        | 84.57        | 77.73         | 6.83         | 84.87        | 82.79         | 2.07         |
| TPS-SBA-15-p       | 92.62        | 79.94         | 12.67        | 96.42        | 89.44         | 6.97         |
| Amberlyst-15       | 84.80        | 76.05         | 8.75         | 92.98        | 81.93         | 11.06        |

### (三) 討論

- 使用 1 wt% 的觸媒進行實驗可得表 4。比較 20 以及 30 分鐘的阿斯匹靈產率，從中可知，兩次的產率極為相似，推測反應已達平衡，因此將觸媒量減半並加長反應時間，以更清楚的了解產率變化。
- 減少觸媒使用量為 0.5 wt% 並加長時間至 40 分鐘可得表 5，從中可知，反應 40 分鐘後，TPS-SBA-15-p 的產率最高。

### 三、纖維素水解反應

#### (一) 研究方法

1. 取 2 g 的纖維素、40 mL 的水以及 0.2 g 的各式觸媒在不鏽鋼高壓反應鍋中加熱至 150°C 反應 7 天。
2. 將產物進行過濾，將殘渣乾燥後以 TGA 進行鑑定，分析纖維素剩下的重量，得到纖維素的重量轉化率（conversion）；濾液則以正丁醇作為共溶劑，用 GC、GC-MS 以及  $^{13}\text{CNMR}$  進行產物的鑑定，並以產物面積比，得到各產物的重量產率（yield）。

#### (二) 研究結果

##### 1. TGA

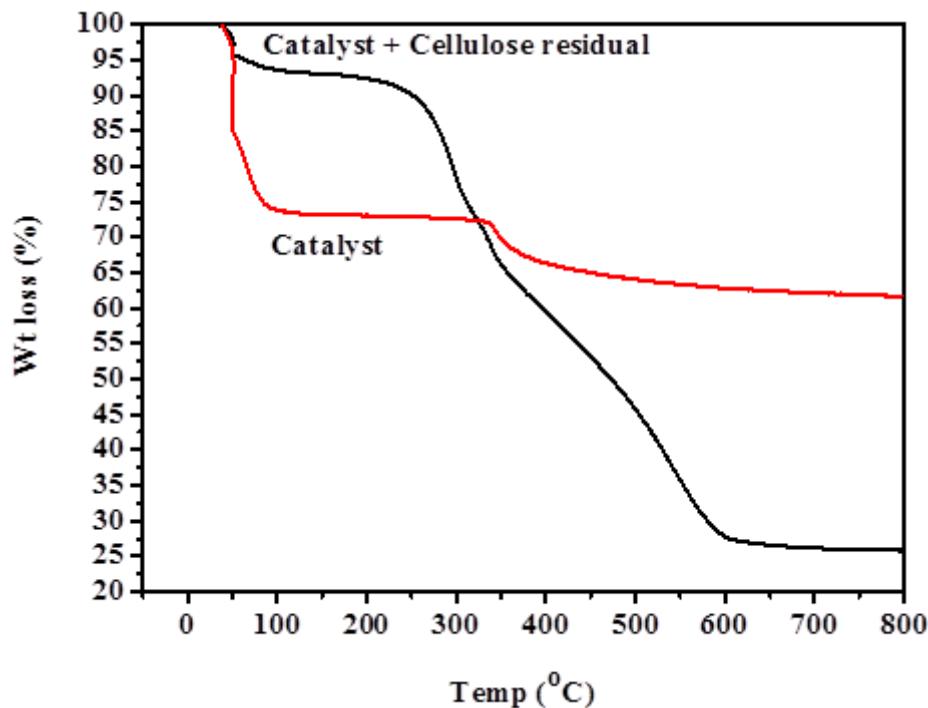


圖 10 反應殘餘物（纖維素+觸媒）與觸媒之 TGA 失重曲線

## 2. GC-MS

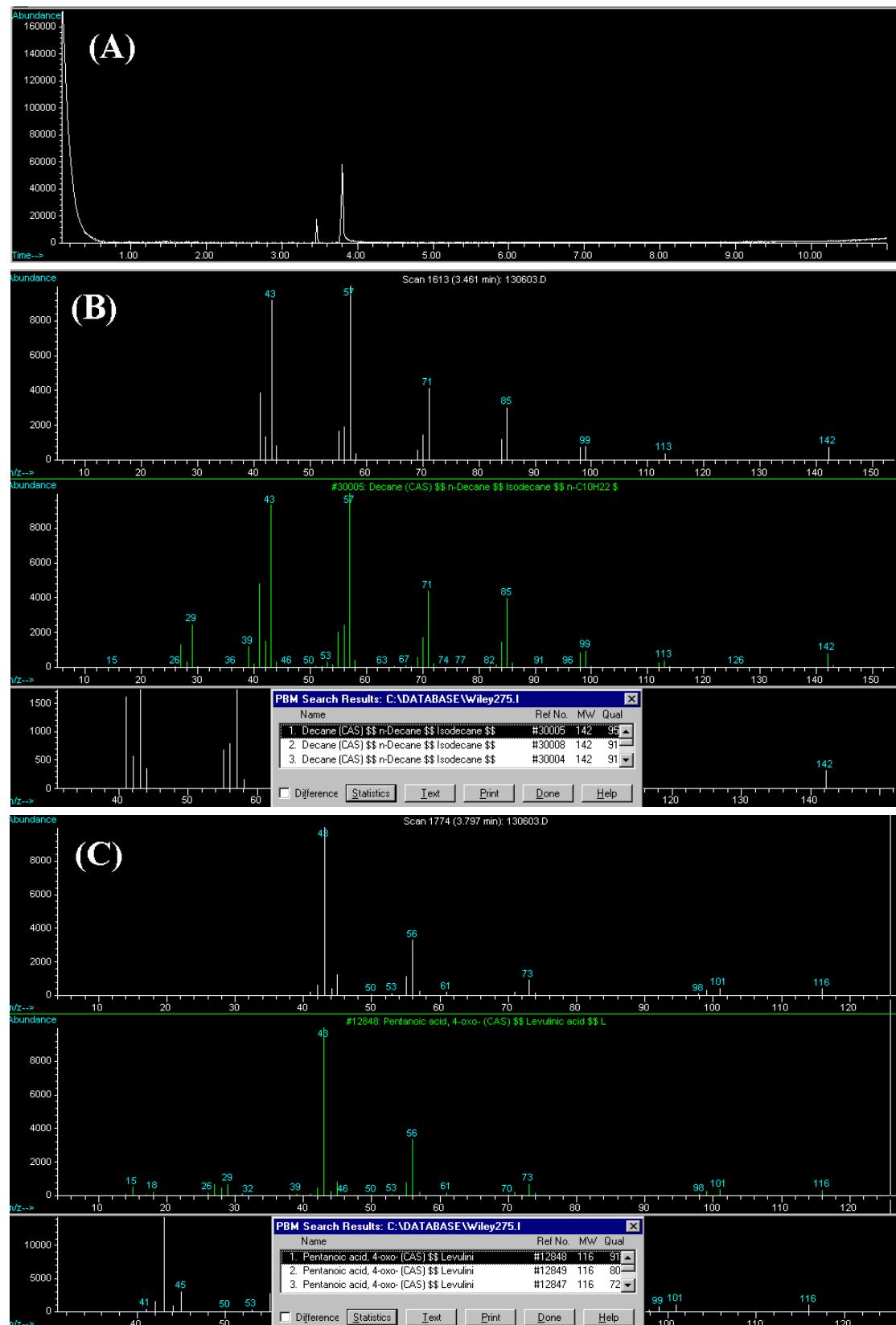


圖 11 纖維素水解之濾液其 GC (a) , 以及

decane ( b ) 、 levulinic acid ( c ) 之 MS 分析

### 3. $^{13}\text{C}$ NMR

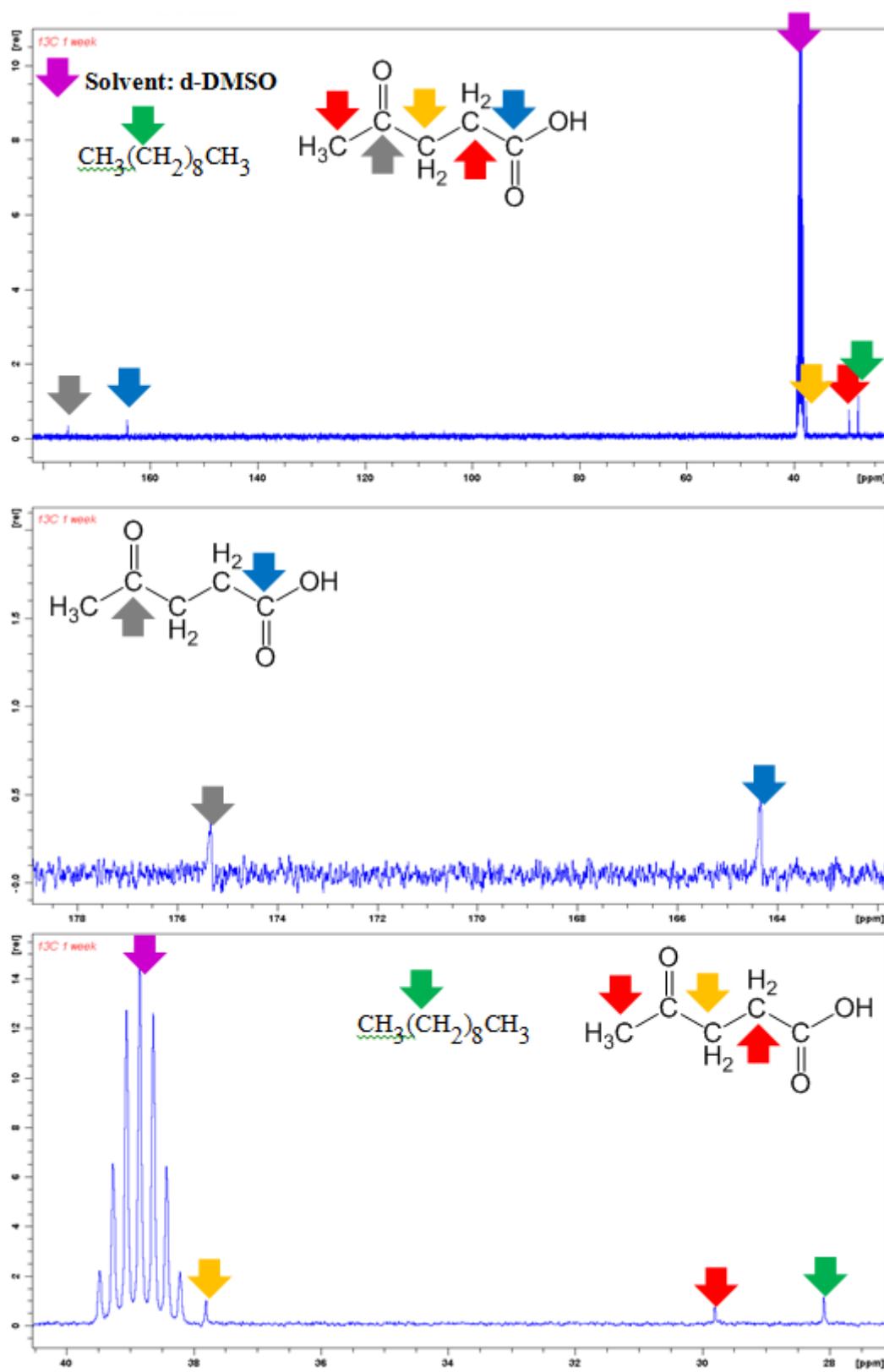


圖 12 反應物濾液之  $^{13}\text{C}$  NMR 譜圖

#### 4. GC-FID

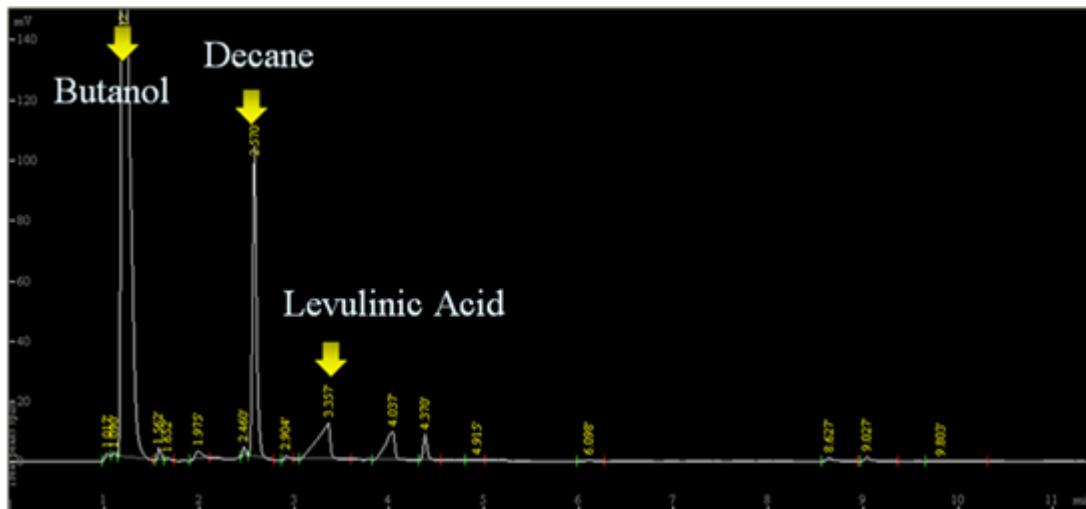


圖 13 反應物濾液之 GC-FID 鑑定圖

表 6 以 TPS-SBA-15-p 以及 TPS-SiO<sub>2</sub> 水解之結果 LA= Levulinic Acid

| Catalysts            | Days | Residue | Conv.   | Product                               | C 含量 % |
|----------------------|------|---------|---------|---------------------------------------|--------|
| TPS-SBA-15-p         | 5    | 1.50 g  | 24.86 % | -                                     | -      |
| TPS-SBA-15-p         | 6    | 1.00 g  | 50.14 % | 0.1524 mL of LA + 0.0089 mL of Decane | 19%    |
| TPS-SBA-15-p         | 7    | 0.49 g  | 75.5 %  | 0.4576 mL of LA + 0.3566mL of Decane  | 64%    |
| TPS-SiO <sub>2</sub> | 5    | 1.49 g  | 25.07 % | 0.1177 mL of LA + 0.0034 mL of Decane | 28%    |
| TPS-SiO <sub>2</sub> | 6    | 1.53 g  | 23.31 % | 0.119 mL of LA                        | 29%    |
| TPS-SiO <sub>2</sub> | 7    | 0.87 g  | 43.75%  | 0.3178 mL of LA + 0.0131 mL of Decane | 34%    |

#### (三) 討論

- 取 2 g 的纖維素、40 mL 的水以及 0.2 g 的各式觸媒在不鏽鋼高壓反應鍋中加熱至 150°C 反應 7 天，發現只有自行設計的觸媒 TPS-SBA-15-p 在 7 天後產生 0.068 g 的小分子。
- 因此再次將原先 0.2 g 增加至 0.5 g，並減少反應時間至 5 到 7 天，以期能找到中間產物；另外，增加一無孔洞、表面積為 600nm 之觸媒 TPS-SiO<sub>2</sub> 以找出有無孔洞對於反應之影響。

3. 圖 10，將反應物進行過濾，殘餘物於乾燥後，以 TGA 測得之殘餘物的重量比，與觸媒的重量比進行運算後，可得反應纖維素的殘餘量，並計算出重量轉化率。
4. 反應物的濾液，加入正丁醇作為共溶劑後以 GC-MS 鑑定，如圖 11 所示，可測得的產物有兩種，分別為 decane 以及 LA (Levulinic Acid)。
5. 將液態產物再次進行  $^{13}\text{C}$  NMR 測定，得到圖 12，確定產物為 decane 以及 LA。
6. 將液態產物以 GC-FID 進行檢測，圖 13，發現多種產物無法被 GC-MS 以及  $^{13}\text{C}$  NMR 鑑定。
7. 加入 1 mL LA 以及 1 mL decane 標準品於液態產物，以面積比的差異，計算以得到產物的產率，並根據天數以及使用之觸媒，整理成表 6。發現，具有孔洞的觸媒 TPS-SBA-15-p 在的 7 天時具有最佳的產率，為 0.4576 mL 的 LA + 0.3566 mL 的 decane，以及最佳的 C 含量，為 64%。
8. 主產物，癸烷(Decane)，是石油的成分之一，能夠直接使用，解除能源危機。另外，乙醯丙酸(LA)能夠做為藥物（乙醯丙酸鈣）、樹脂前體（雙酚酸）、塗料、油墨、表面活性劑、農藥、植物激素和染料等的材料，用途多樣且廣闊。

## 伍、 結論與應用

### 一、結論

1. 將 3-氯丙基三甲氧基矽烷(CPTMS)與某芳香族化合物進行反應生成 3-芳香族-丙基三甲氧基矽烷(TTMS)，將其嫁接在 SBA-15-p 多孔性載體上，最後進行磺酸化，合成出具有大孔洞直徑、高表面積、短擴散路徑與高質子酸催化活性的 TPS-SBA-15-p 固體酸。
2. 將 TPS-SBA-15-p 固體酸(1wt%)應用在棕櫚酸與甲醇的酯化反應，加熱迴流 9 小時後產率高達 94.3 %，遠高於其它已知的固體酸；使用過的固體酸，經簡單的過濾烘乾後可再生、再利用，反覆應用在催化酯化反應 5 次，每次產率皆高於 92%，可見 TPS-SBA-15-p 固體酸仍具有很高的催化活性，
3. 將 TPS-SBA-15-p 固體酸 (0.5wt%) 應用在柳酸與乙酐合成阿斯匹靈的反應，在溫度 70°C 下反應 40 分鐘後，產率高達 89.4 %，也高於其它已知的固體酸。
4. 將 TPS-SBA-15-p 固體酸應用在催化纖維素的水解反應，2 g 纖維素及 0.2 g 觸媒在不鏽鋼高壓反應鍋中加熱至 150°C 反應 7 天，轉化率達 75.7%，主產物為 0.4576 mL 乙醯丙酸(Levulinic Acid)及 0.3566mL 的癸烷(Decane)，兩種主產物含碳原子數佔全部產物含碳原子數的 64%。
5. TPS-SBA-15-p 固體酸催化纖維素水解的主產物乙醯丙酸(Levulinic Acid)做為藥物（乙醯丙酸鈣）、樹脂前體（雙酚酸）、塗料、油墨、表面活性劑、農藥、植物激素和染料等的材料，用途多樣且廣闊；另一主產物癸烷(Decane)，是石油的成分之一，可做為汽柴油使用，因此達到本研究開發新的固體酸催化纖維素做為生質能源的目的。

## 二、未來展望與應用

1. 本研究開發的新型固體酸 TPS-SBA-15-p 已經證明可以應用於生質柴油的前置反應—酯化反應、阿斯匹靈的合成反應及纖維素的水解。
2. 未來希望新型固體酸 TPS-SBA-15-p 可以用來催化需要酸催化的各種藥物合成，以及代替鹽酸催化蛋白質水解來製造化學醬油，避免產生有毒物質單氯丙二醇。
3. 為了證明固體酸 TPS-SBA-15-p 催化水解纖維素的能力及了解其催化機制，目前進行固體酸催化水解二噁烷(dioxane)及苯甲醚的研究，初步實驗得到很高的產率，也推論得到固體酸 TPS-SBA-15-p 具有兩種催化活性位置，此兩種催化活性官能基具有協同催化作用，這也就是固體酸 TPS-SBA-15-p 優於其它已發表固體酸的主要原因。

## 陸、參考資料

1. Sun, Y.; Ma, S.; Du, Y.; Yuan, L.; Wang, S.; Yang, J.; Deng, F.; and Xiao, F. S. *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 2567.
2. Chen, S. Y.; Yokoi, T.; Tang, C.Y.; Jang, L.Y.; Tatsumi, T.; Chan, J. C. C.; Cheng, S.; *Green Chem.* **2011**, *13*, 2920
3. Melero, J. A.; Iglesias, J.; Morales, G. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1285.
4. Sivasamy, A.; Cheah, K. Y.; Fornasiero, P.; Kemausuor, F.; Zinoviev, S. ; Mietus, S. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 278.
5. Nishiyama, Y.; Sugiyama, J.; Chanzy, H.; Langan, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14300 – 14306.
6. Jarvis, M. *Nature* **2003**, *426*, 611 – 612.

## I. Introduction

Environmental protection, food availability and energy production are the most important issues in the 21st century. The production of biofuels is of significant global importance for reducing the impact of environmental pollution and for conserving finite energy resources. Catalysts used in present industrial processes for biofuels production are liquid strong acids, bases, or enzymes. Solid acid catalysts possess several advantages in comparison to the current catalysts in terms of easy separation, easy regeneration, and less environmental impact. Here I tried to use solid acid catalysts as a substitute for the hazardous liquid acid catalysts used in preparations of biofuels. In this research, a new solid acid catalyst, **TPS-SBA-15-p**, was designed to act as a substitute for the hazardous liquid acid catalysts used in the production of biofuels. The experimental results indicate that **TPS-SBA-15-p** has the highest catalytic activities in biodiesel synthesis and cellulose hydrolysis in comparison with other solid catalysts.

## II. Objectives

The main purpose of this project is to design and synthesize a new solid acid catalyst, and examine it in the production of biofuels including lignocellulosic biomass and biodiesel.

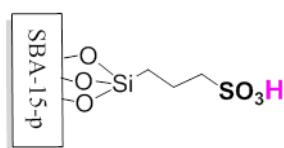
## III. Experimental

### 1. Catalyst Preparation

#### i. Known Catalysts Preparations

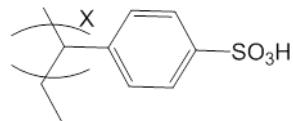
##### 1. PS-SBA-15-p<sup>[4]</sup>

(Propyl Sulfonic Acid)



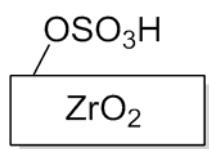
##### 2. Amberlyst-15

A kind of sulfonated polystyrene made by Sigma Corp.



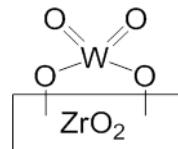
##### 3. S-ZrO<sub>2</sub>[6]

(Sulfated Zirconia)



##### 4. W-ZrO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>

(Tungstated Zirconia)



These catalysts were used in the following experiments in comparison with the new catalyst, **TPS-SBA-15-p**.

### 2. Characterization of TPS-SBA-15-p

The nitrogen sorption (Fig. 1) indicated that the pores shrank after sulfonation. However, XRD (Fig. 2) and SEM (Fig. 3) results showed that the mesoporous structures

were retained. Moreover the elemental analysis (Table 1) also indicated that one bore only one sulfonic acid and that TTMS were grafted onto silica.

The results confirmed that the new catalyst **TPS-SBA-15-p** was successfully synthesized.

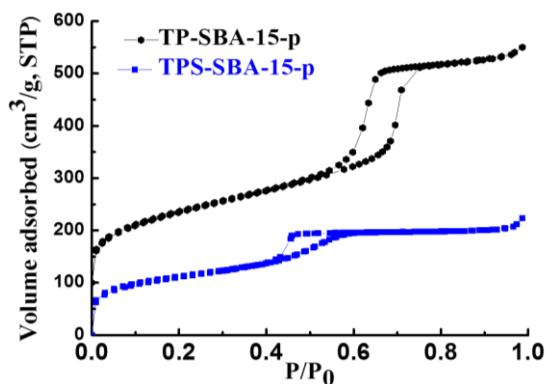


Fig. 1. N<sub>2</sub> sorption of  
**TP-SBA-15-p** and **TPS-SBA-15-p**

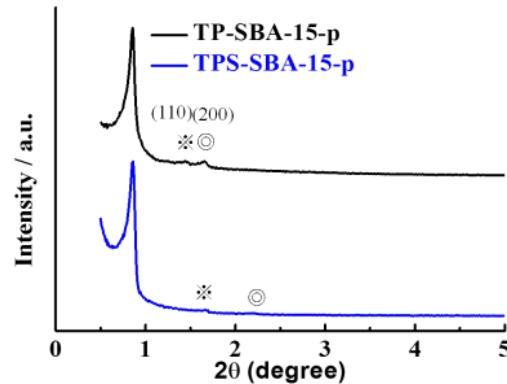


Fig. 2. XRD patterns of  
**TP-SBA-15-p** and **TPS-SBA-15-p**

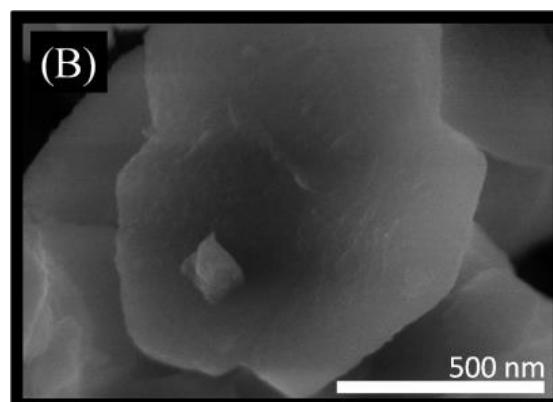
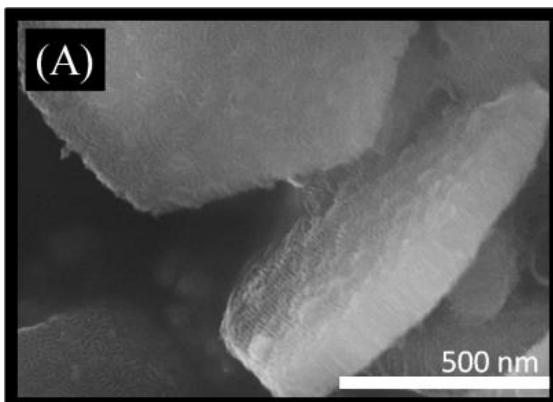


Fig. 3. SEM images of (A) **TP-SBA-15-p**, (B) **TPS-SBA-15-p**

Table 1. Structural properties of short-channel SBA-15-p

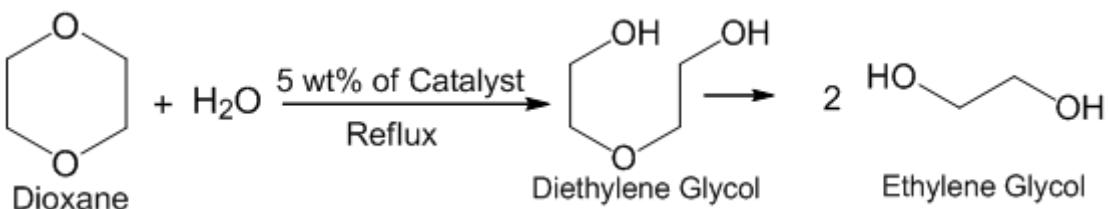
| Sample              | S Content (mmol/g) | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | V <sub>Total</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | Φ <sub>p</sub> (nm) |
|---------------------|--------------------|--------------------------------------|---|---------------------|
| <b>TP-SBA-15-p</b>  | 1.01               | 513                                  | 0.65                                    | 5.2                 |
| <b>TPS-SBA-15-p</b> | 2.09               | 362                                  | 0.32                                    | 3.5                 |

## IV. Results and Discussion

### 1. Production of Lignocellulosic Biomass

#### i. Hydrolysis of Dioxane:

##### A model reaction of Cellulose Hydrolysis



Scheme 2. Equation for dioxane hydrolysis

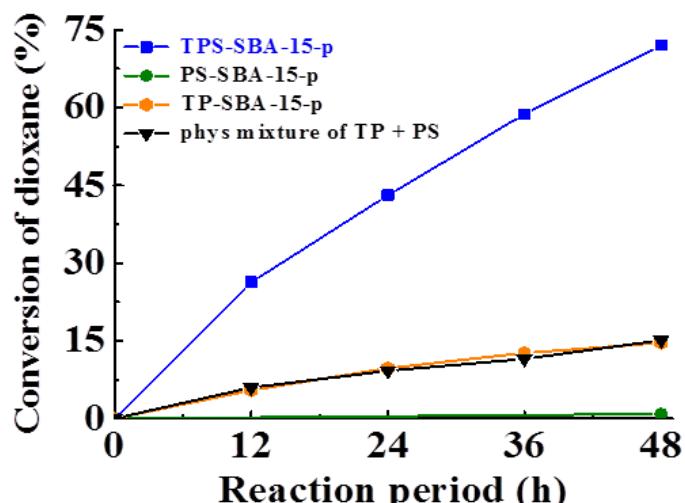


Fig. 4. Hydrolysis of dioxane over solid catalysts defining synergistic effect

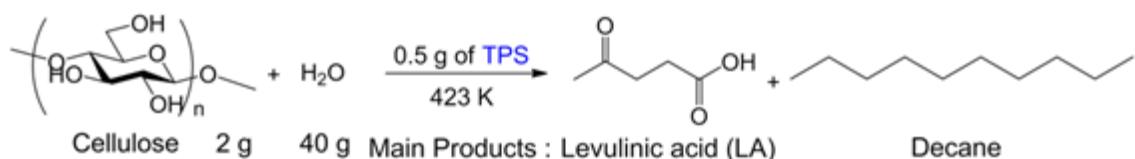
Three types of catalysts were used in the experiment, **TP-SBA-15-p** with the nucleophilic group (sulfur), **PS-SBA-15-p** with the Brønsted acid site ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), and **TPS-SBA-15-p** with both catalytic sites were used in this reaction.

The experiment demonstrated that **TPS-SBA-15-p** showed a much higher rate than catalysts with only one catalytic site (Fig. 4), which further indicated that the two functional groups were both required in the reaction of the cleavage of the C-O-C bond.

We also used a physical mixture of **TP-SBA-15-p** and **PS-SBA-15-p** as catalyst in the reaction, but the yield was still poor, which showed that the groups have to be in the vicinity to show a synergistic effect.

This experiment demonstrates that the C-O-C bond, which cellulose and dioxane have in common can be broken with **TPS-SBA-15-p** as catalyst.

**ii. Hydrolysis of Cellulose: generating Decane, the component of gasoline, as one of the major products**



Scheme 3. Equation for cellulose hydrolysis

**Step 1:** After days of reaction, we could see some oil components in the reaction mixture (Fig. 5). So we filtrated and analyzed the solid residue with TGA (Fig. 6) to calculate the cellulose conversion, the remaining weight of cellulose.

**Step 2:** With the filtrate, we added butanol as a co-solvent and internal standard, analyzed the liquid products by GC-FID (Fig. 7) and found two major components were produced in the reaction.

**Step 3:** To identify the two major components, we used GC-MS (Fig. 8) and it showed that one product was levulinic acid, which had already been reported. However the other product, decane was somewhat unusual. The formation of decane from cellulose is quite new, and very few reports had reported a gasoline synthesized base on this type of reaction.

**Step 4:** To further confirm the production of decane, we extracted the product with carbon tetrachloride, and performed a <sup>13</sup>C NMR study (Fig. 9). The result showed that

the reaction product had the same structure compared with the standard, which certified that the product we gained was really decane.

**Step 5:** After we confirmed that the products were decane and levulinic acid, we took the filtrate extracted with carbon tetrachloride, added o-xylene as internal standard and calculated the conversion of decane with area ratios (Table 2).

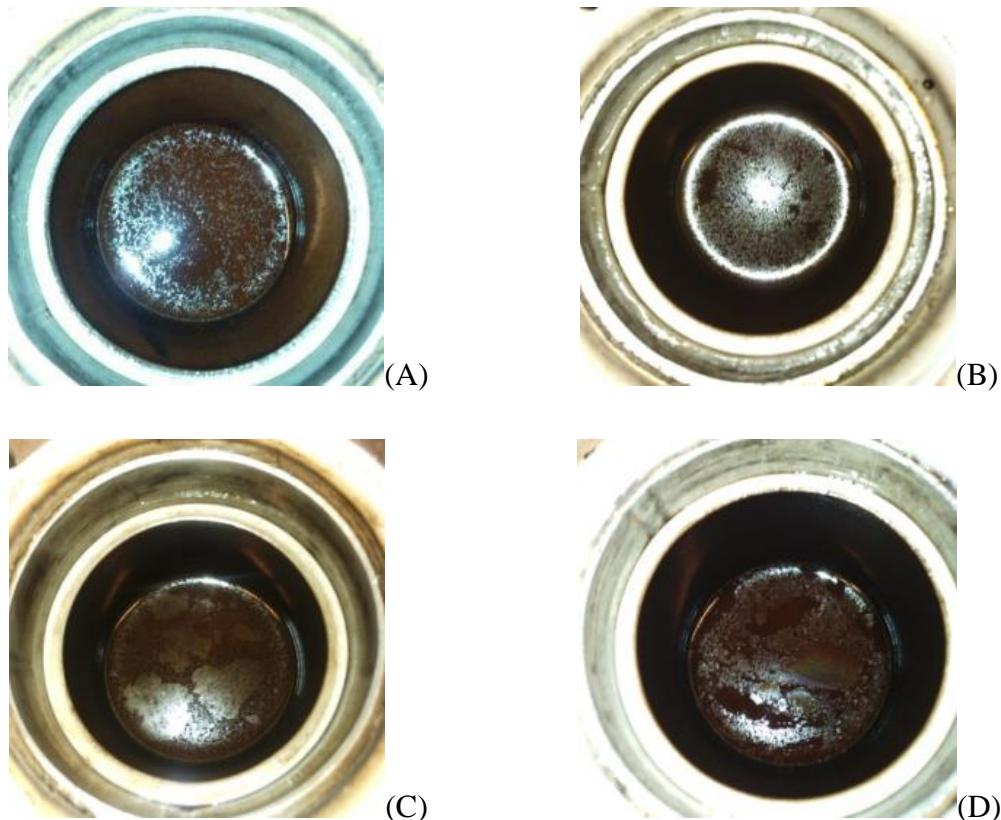


Fig. 5. Oil components in the reaction mixture after (A),(B) 6days and (C),(D)7 days

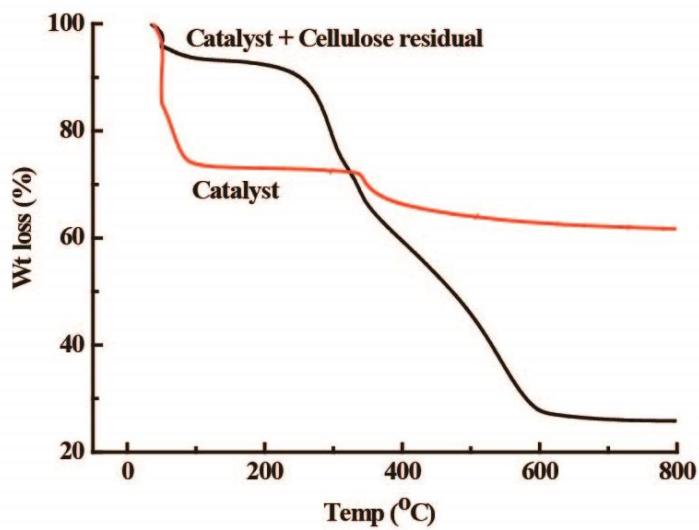


Fig. 6. TGA profiles of reaction residues and catalyst

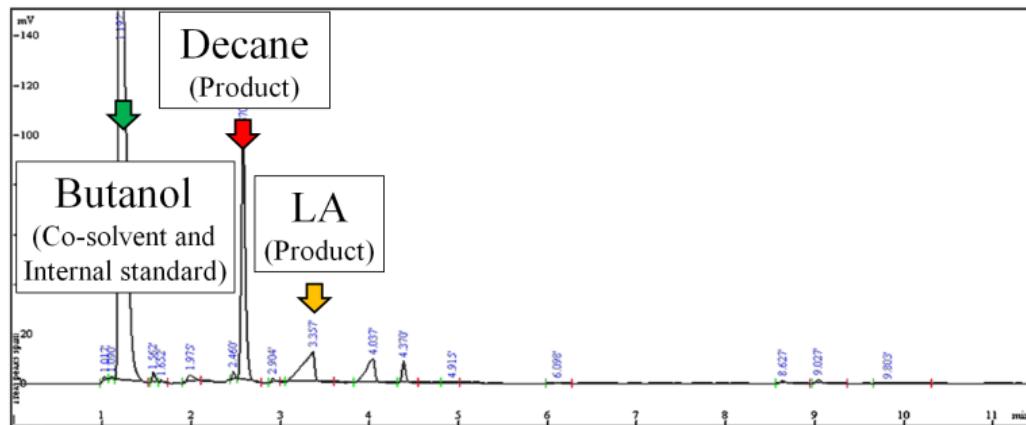


Fig. 7. GC-FID pattern of liquid products

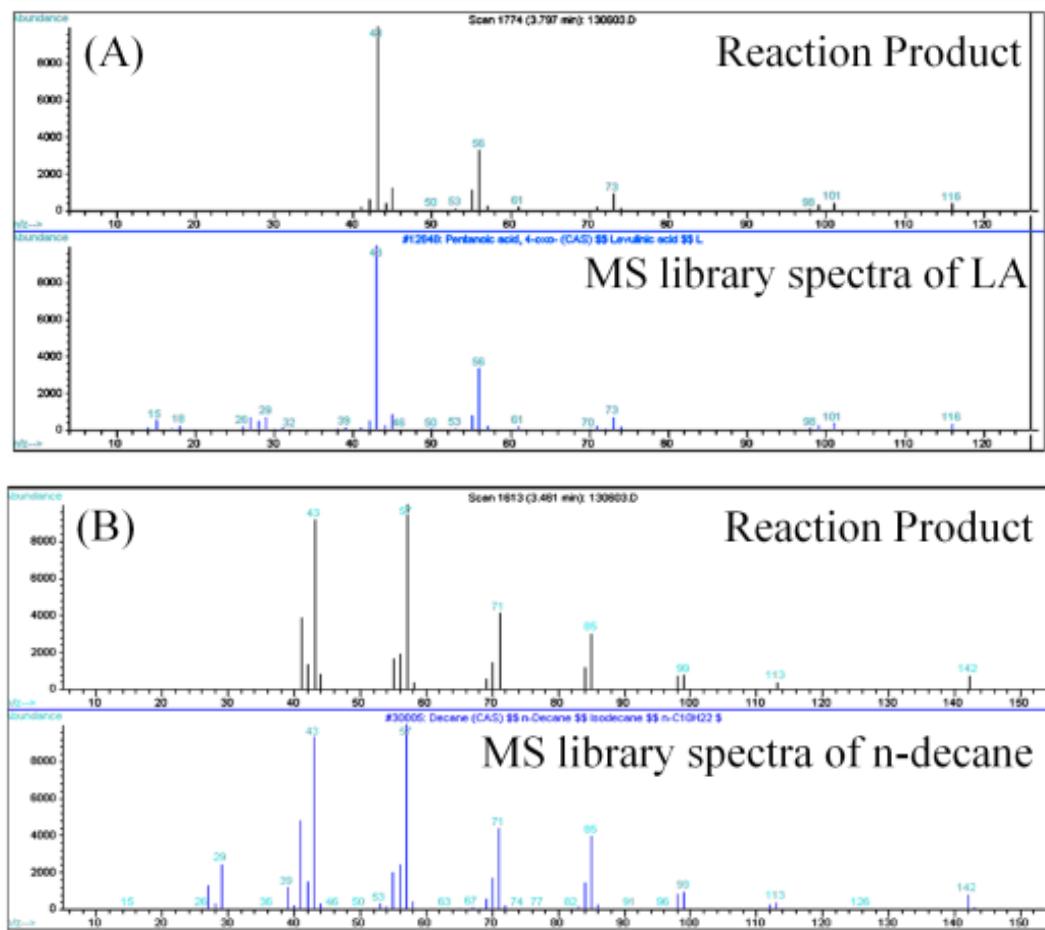


Fig. 8. MS spectra of (A) LA and (B) decane compared with those from the MS library

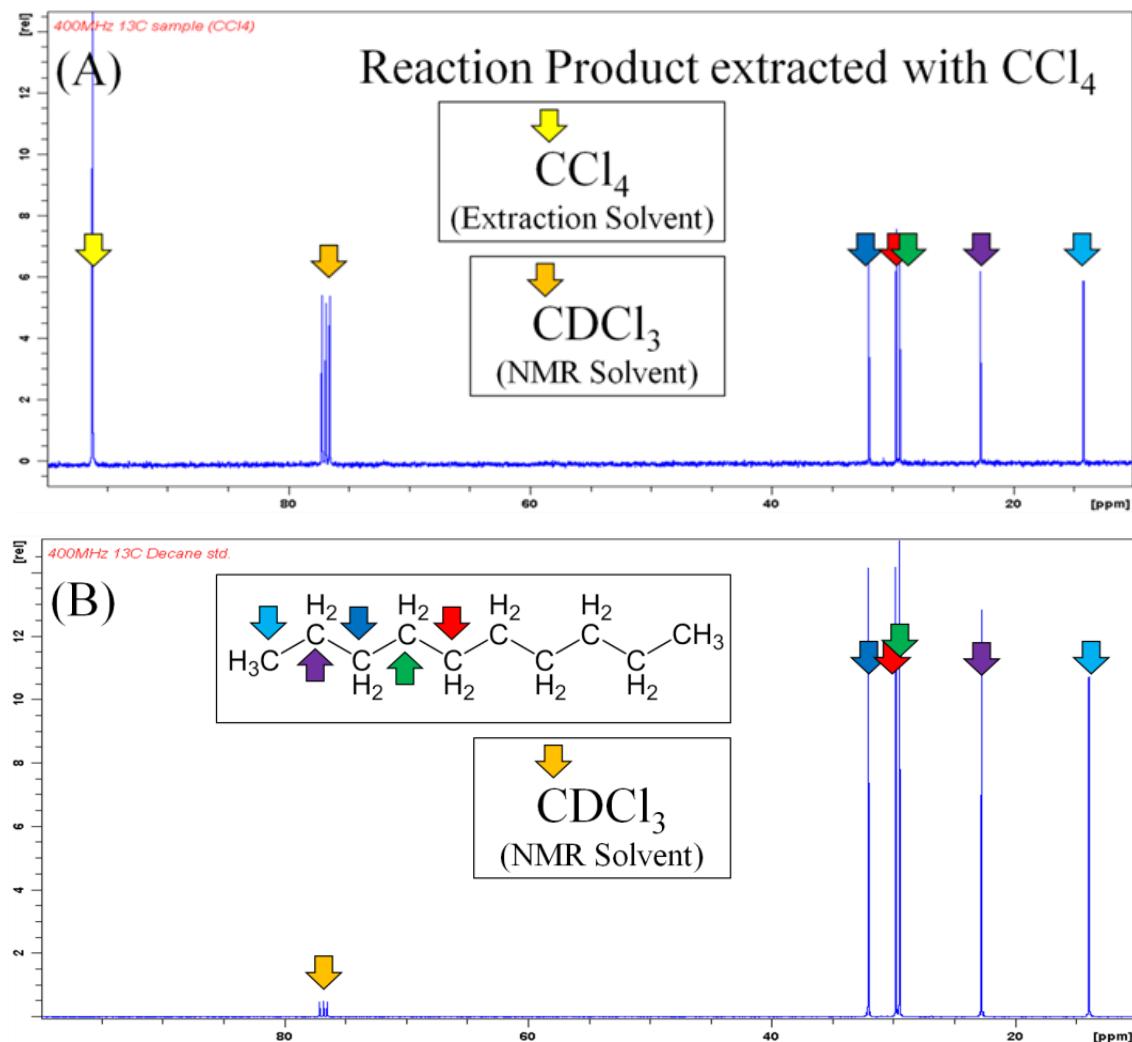


Fig. 9. <sup>13</sup>C NMR spectrum of (A) reaction product extracted with carbon tetrachloride, (B) decane standard

Table 2. Conversion rate of cellulose and control reaction

| Days | Conv. (%)    | LA★            | Decane★        |
|------|--------------|----------------|----------------|
| 5    | 24.90        | -              | -              |
| 6    | 50.14        | 0.15 mL        | 0.01 mL        |
| 7    | <b>75.53</b> | <b>0.46 mL</b> | <b>0.36 mL</b> |
| 7*   | 00.00        | 0.00 mL        | 0.00 mL        |

\* Controlled experiment (no addition of catalyst)

★ Based on GC-FID analysis

Conv.=conversion rate, base on TGA analysis

LA and decane were the major products in the hydrolysis of cellulose using **TPS-SBA-15-p** as the catalyst. The product, decane, was quite unusual, but was confirmed by GC-FID (Fig. 7), GC-MS (Fig. 8), and  $^{13}\text{C}$  NMR (Fig. 9). A good yield of decane was obtained after 7 days of operation at 423 K (Table 2), which is a quite low temperature.

Generation of biofuel from cellulose makes good use of agricultural waste and does not require edible food. This experiment shows that in a single catalytic system and at 423 K, **TPS-SBA-15-p** has excellent selectivity in forming decane.

The generation of biofuel from cellulose makes good use of agricultural waste and does not require edible food. This experiment shows that in a single catalytic system and at 423 K, **TPS-SBA-15-p** has excellent selectivity.

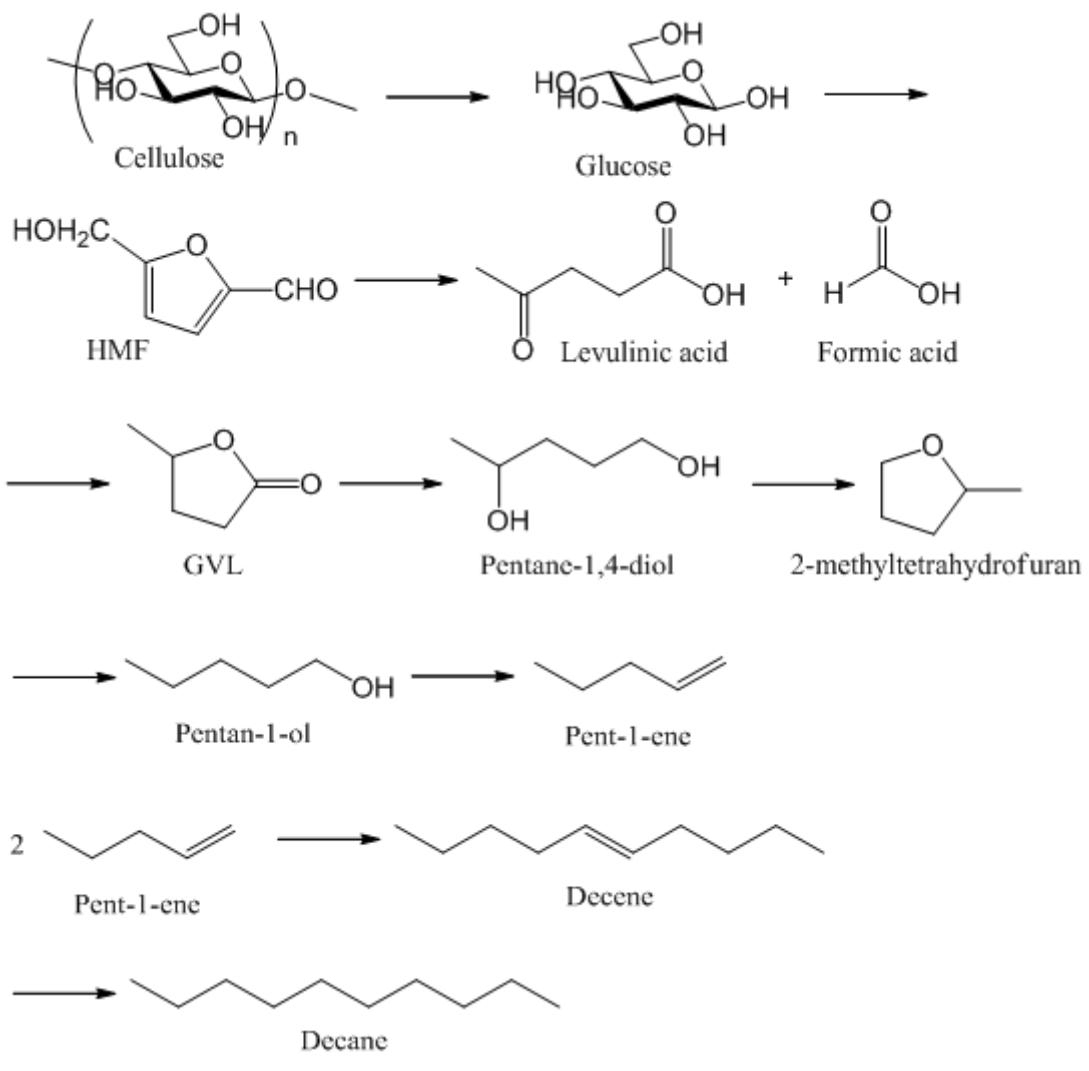
## **(1) Mechanism Prediction and Benefits**

I found two references to the mechanism of cellulose hydrolysis. One reference paper from Science conducted the experiment from gamma-valerolactone (GVL), which is produced by the hydrogenation of levulinic acid. Levulinic acid can be produced from agricultural waste by processes already demonstrated on a commercial scale. They decarbonated GVL to produce butene then oligomerized it into octene. The other was a Ph. D. thesis, which also started the reaction from GVL. The mechanism included a combination of dehydration and that hydrogenation in the end produced alkanes (Scheme 4).

But both of the experiments used sulfuric acid to hydrolyze cellulose or agricultural waste into GVL, which is not environmentally friendly and cannot be regenerated. They also required two types of catalysts, had to go through four catalytic systems, and at least 673K and 36 bar was required.

In contrast, my experiments were done in one catalytic system and at 423 K, which is significantly lower than the references. Also, I used only one solid catalyst which would not caused damage to the surrounding environments. Therefore, my experiment is much more efficient and environmentally friendly in comparison to the references.

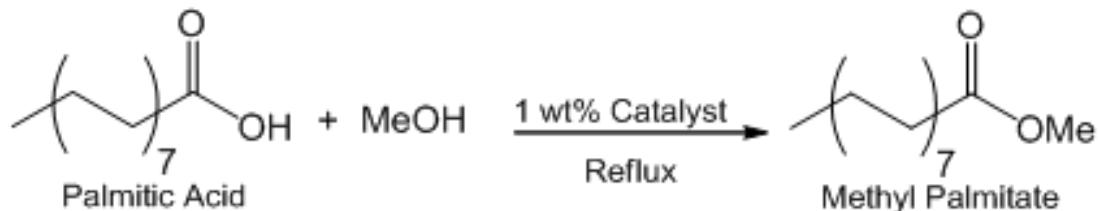
**(2) Possible Mechanism for the Production of Alkanes**



Scheme 4. Possible mechanism for cellulose hydrolysis

## 2. Biodiesel: Production of Fatty Acid Methyl Esters

### i. Esterification of Fatty Acids



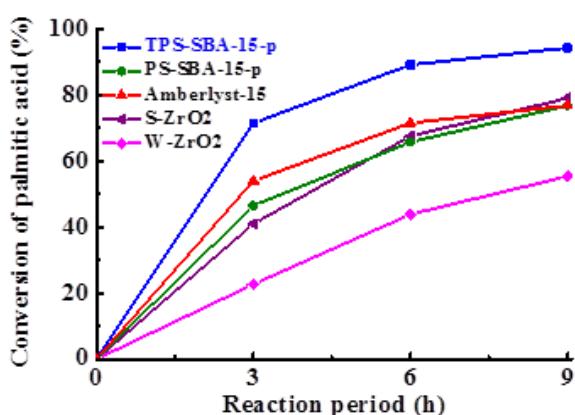
Scheme 5. Equation for esterification with palmitic acid and MeOH

Table 3. Acid capacity of all catalysts

| Catalysts           | Acid Capacity (mmol/g) |
|---------------------|------------------------|
| <b>TPS-SBA-15-p</b> | 1.01                   |
| PS-SBA-15-p         | 0.92                   |
| Amberlyst-15        | 4.20                   |
| S-ZrO <sub>2</sub>  | 0.32                   |
| W-ZrO <sub>2</sub>  | 0.18                   |

Table 4. Reusability of **TPS-SBA-15-p**, each cycle last for 24 h.

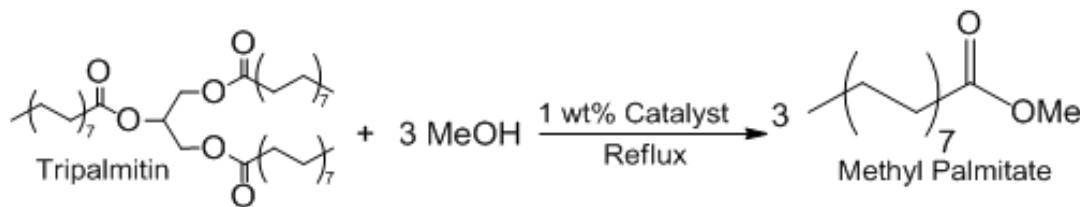
| Recycle number | Conversion of PA (%) |
|----------------|----------------------|
| 0              | 94.8                 |
| 1              | 94.2                 |
| 2              | 93.9                 |
| 3              | 93.5                 |
| 4              | 92.6                 |
| 5              | 92.5                 |



**TPS-SBA-15-p** gave the fastest esterification rate (Fig. 10 and Table 3), moreover, it showed good reusability, and only slight decreases in conversions after 5 times of recyclings (Table 4).

Fig. 10. Esterification of PA with MeOH

## ii. Transesterification of Triglycerides



Scheme 6. Equation for transesterification with tripalmitin and MeOH

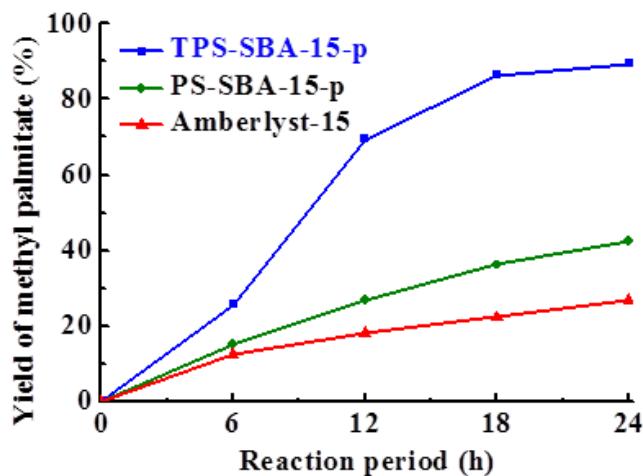


Fig. 11. Transesterification of tripalmitin

**TPS-SBA-15-p** gave the highest transesterification rate among the catalysts ( Fig. 11) also, similar reusability was observed.

Compared with other catalysts, **TPS-SBA-15-p** shows much better catalytic activity in the esterification and transesterification reactions. Therefore, **TPS-SBA-15-p** is an efficient catalyst in producing biodiesel from waste oils (containing fatty acids and triglycerides).

## V. Conclusions

Synergistic effect between the nucleophilic group and the Brønsted acid site were critical for the hydrolysis of dioxane. It implies that the C-O-C bonds, which are present in common on dioxane and cellulose, can be broken by **TPS-SBA-15-p**.

Also there were two main products produced in the cellulose hydrolysis at 423K, decane (a component of gasoline) and LA, and were confirmed by GC-FID, GC-MS and <sup>13</sup>C NMR.

Moreover the new solid catalyst **TPS-SBA-15-p** gave the highest yields in the synthesis of biodiesel in both esterification of palmitic acid and the transesterification of tripalmitin. **TPS-SBA-15-p** also showed good reusability and excellent stability even after undergoing biodiesel synthesis operations five times.

## VI. References

- [1] C.S. Caetano, L. Guerreiro, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, and J.E. Castanheiro, “Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups,” *Applied Catalysis A: General* **2009**, *359*, 41–46
- [2] J. Q. Bond, D. M. Alonso, D. Wang, R. M. West, and J. A. Dumesic, “Integrated Catalytic Conversion of g-Valerolactone to Liquid Alkenes for Transportation Fuels,” *Science* **2010**, *327*, 1110-1114.
- [3] M. Jarvis, “Cellulose Stacks Up,” *Nature* **2003**, *426*, 611–612.
- [4] S. Y. Chen, T. Yokoi, C.Y. Tang, L.Y. Jang, T. Tatsumi, J. C. C. Chan, and S. Cheng, “Sulfonic acid-functionalized platelet SBA-15 materials as efficient catalysts for biodiesel synthesis,” *Green Chem.* **2011**, *13*, 2920.
- [5] V. FÁBOS, “Gamma-Valerolactone, and its Synthesis by Catalytic Transfer Hydrogenation of Levulinic acid,” *Ph. D. dissertation*, Eötvös Loránd University, Budapest, **2009**
- [6] Y. Sun, S. Ma, Y. Du, L. Yuan, S. Wang, J. Yang, F. Deng, and F. S. Xiao, “Solvent-Free Preparation of Nanosized Sulfated Zirconia with Brønsted Acidic Sites from a Simple Calcination,” *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 2567.

*All figures by author*

## **VII. Acknowledgements**

I would like to thank Professor Soofin Cheng, Professor Guor-Rong Her, and Senior Chia-Han Chen at the Department of Chemistry, National Taiwan University and also Teacher Ming-Chih Hsu at Taipei First Girls High School for their generous help and advice that led me through the troubles and difficulties. Without their help, there is no way I could finish this project, achieve my goal, and discover the passion for chemistry deep inside of me. Moreover, without their guidance there is no way on Earth is that my story ever possible.

Many thanks to all other professors, teachers, seniors, and friends who have generously helped us in many ways.

## 評語

研究有相當的創意，所合成之新型固體酸亦證實具有相當的應用價值，未來  
希望能證實並解釋纖維素產生 decane 的反應。