

私立東海大學應用化學研究所碩士論文

指導教授：柯安男 博士

氧化鉬/多壁奈米碳管觸媒：製備、鑑定與正十二醇
之催化氧化

MoO₃/ MWNTs Catalysts : Preparation,
Characterization, and Catalytic Oxidation of 1-dodecanol

研究生： 廖舜宇 撰

中華民國九十八年

目錄

目錄	I
致謝	V
中文摘要	VI
英文摘要	VII
表目	VIII
圖目	VIII
第一章 緒論	1
1.1. 觸媒簡介	1
1.2. MoO ₃ /Suppot 之應用	2
1.3. 奈米材料	3
1.4. 奈米碳管	5
1.4.1. 奈米碳管的特性	6
1.4.2. 奈米碳管合成方法	8
1.4.3. 奈米碳管的應用	8

1.5. 金屬氧化物之負載法	9
1.6. 醇類氧化反應之文獻回顧	11
1.7. 研究動機與目的	13
第二章 實驗	15
2.1. 觸媒與試劑簡稱	15
2.2. 實驗試劑	15
2.2.1. 金屬鹽類溶液	15
2.2.2. 反應物試劑	16
2.2.3. 反應用之商用觸媒	16
2.2.4. 鑑定產物的試劑	16
2.2.5. 其他實驗試劑	17
2.3. Mo/MWNTs 的製備	17
2.4. Mo/SiO ₂ 與 Mo/ -Al ₂ O ₃ 的製備	18
2.5. K/Mo/MWNTs 的製備	18
2.6. 實驗儀器	18
2.7. 觸媒性質鑑定	20
2.7.1. 高解析度場發射掃描式電子顯微鏡	20

2.7.2. 穿透式電子顯微鏡	22
2.7.3. 觸媒比表面積、孔洞體積與孔洞大小測定	23
2.7.4. 觸媒晶體結構測定	30
2.7.5. 觸媒酸性質的測定	31
2.7.6. 金屬分散度測定	33
2.7.7. 熱重散失與觸媒吸放熱情形之測定	35
2.8. 催化反應	36
2.8.1. 十二醇在固定床流動反應器之氧化反應	36
2.8.2. 產物的鑑定	39
第三章 結果與討論	41
3.1. 觸媒物理性質	41
3.1.1. 觸媒形貌、金屬含量與分佈情形	41
3.1.2. 觸媒比表面積、孔洞體積與孔洞大小分佈	48
3.1.3. 觸媒晶體的測定	60
3.1.4. 觸媒的酸鹼性質	68
3.1.5. 觸媒之熱穩定性	76
3.2. 十二醇在固定床流動反應器之氧化反應	84

3.2.1. 金屬含量對十二醇氧化反應之影響	85
3.2.2. 反應溫度對十二醇氧化反應之影響	87
3.2.3. 接觸時間對十二醇氧化反應之影響	89
3.2.4. 空氣流量對十二醇氧化反應之影響	93
3.2.5. 活化時間與溫度對十二醇氧化反應之影響	95
3.2.6. 載體對十二醇氧化反應之影響	98
3.2.7. 鉀改質對十二醇氧化反應之影響	100
第四章 結論	103
參考文獻	105
附錄	108
簡歷	126

致謝

感謝指導教授 柯安男老師這幾年對我的關心照顧與悉心教誨，使我在研究領域上獲益匪淺，在此致上最高敬意。另外也感謝王飛龍教授、林哲生副教授、陳憲鴻博士百忙中抽空蒞臨指教，使我的論文更加充分完整。

在學階段，感謝諸位學長姐的教導與幫助，讓我能融入實驗室這個大家庭，不論在學業上與心靈上都能得到成長。感謝我的同學以及學弟妹，有你們分擔實驗室的事務，並時時帶來歡樂，讓我能無後顧之憂衝刺我的研究；還有一路支持我的欣俞，感謝妳成為我傾訴的對象，讓我的壓力得以適當宣洩，在寫論文過程中給了我許多幫助，沒有妳在，我想也很難有熬出頭的這一天。願我所得到的榮耀能與所有人共同分享。

最後，我要感謝家人這長久以來的關心與支持，成為我心中最大的後盾，不論在情緒上或經濟上總是無虞，讓我能順利完成學業。這一路走來，真的體悟了許多克服困難的方法，也了解到研究領域的廣大艱深，讓我相當珍惜這份得來不易的成果，願這番喜悅能與大家共同擁有。

摘要

本研究製備鉬負載在多壁奈米碳管(X Mo/MWNTs , X = 2.6, 5.3、11.1、17.6 與 25 wt%) , 鉀修飾的 11.1 Mo/MWNTs 以及鉬負載在二氧化矽(5.3 Mo/SiO₂)與 γ -氧化铝(5.3 Mo/ γ -Al₂O₃)的觸媒 , 探討在各種反應條件下對於十二醇與氧氣的催化反應。觸媒經由 XRD、氮氣物理吸附、TPD、一氧化碳化學吸附、TG/DTA、FE-SEM 與 TEM 的方法 , 分別測定觸媒結構、比表面積、孔洞直徑、酸性、金屬分散度、熱穩定性與顆粒大小等性質。結果顯示表面積、孔洞體積與分散度皆隨 Mo 含量增加而降低 , 而 MoO₃ 粒徑則呈現相反的趨勢。

探討各類觸媒於一大氣壓下 , 在固定床流動反應器中催化十二醇與空氣 , 獲知主要產物為十二醛。由實驗結果得知十二醇轉化率隨著反應溫度與接觸時間的增加而增加 , 但十二醛的選擇率則下降。空氣流速 60 或 90 mL/min 時有較佳的催化效果。

利用鉀修飾使觸媒酸量降低 , 減少酸脫水現象 , 使十二醛選擇率明顯提高 , 經長時間反應測試得知觸媒穩定性良好。另外 , 就十二醛的產率而言 , Mo/MWNTs 顯然優於 Mo/ SiO₂ 和 Mo/ γ -Al₂O₃。

Abstract

In this study, Mo supported on multiwall nanocarbon tube (X Mo/MWNTs, X = 2.6, 5.3, 11.1, 17.6 and 25 wt%), potassium modified 11.1 Mo/MWNTs, Mo supported on SiO₂ and γ -Al₂O₃ (5.3 Mo/SiO₂ and 5.3 Mo/ γ -Al₂O₃) were prepared by impregnation and were characterized with various techniques of XRD, N₂ physisorption, TPD, CO chemisorption, TG/DTA, FE-SEM and TEM to determine catalyst structure, BET surface area, pore diameter, acidity, metal dispersion, thermal stability, and particle size. The results indicate that the surface area, pore volume and metal dispersion diminish with increasing the Mo content whereas the particle sizes of MoO₃ exhibit the reverse trend.

These catalysts were utilized for the oxidation of 1-dodecanol with air in a fixed-bed, down flow reactor at 1 atm. The main product is 1-dodecanal. Increasing the reaction temperature and the contact time enhance the 1-dodecanol conversion with concomitant decrease of the 1-dodecanal selectivity. Better catalytic results are obtained at air flow rates of 60 or 90 mL/min.

With K modified 11.1 Mo/MWNTs, both the 1-dodecanal selectivity and the catalyst stability improve remarkably due to a decrease of both catalyst acidity and the degree of other side reaction of dehydration. In addition, Mo/MWNTs produces much higher 1-dodecanal yield than Mo/SiO₂ and Mo/ γ -Al₂O₃.

表目

表 1-1	粒徑與表面原子所佔比率之關係	4
表 2-1	十二醇氧化反應之 GC 分析條件	39
表 2-2	各種反應物與其產物之分子量的滯留時間 以及 FID 之靈敏度因子	40
表 3-1	不同比例的鉬金屬含浸於 MWNTs 的分散度	47
表 3-2	各種觸媒之比表面積、孔洞體積、孔洞直徑	60
表 3-3	由 XRD 與 TEM 鑑定所得之金屬顆粒大小對照	67
表 3-4	各種觸媒之酸量	75

圖目

圖 1-4-1	(A)奈米碳管的對稱性；(B)奈米碳管的扶椅型 (armchair)、拉鍊型(zigzag)、與對掌型(chiral) 結構示意圖	7
圖 2-7-1	掃描式電子顯微鏡基本構造圖	21
圖 2-7-2	穿透式電子顯微鏡的結構	22
圖 2-7-3	五種類型之吸附等溫曲線	23
圖 2-7-4	氮氣等溫吸附-脫附儀。(a)儀器外觀之全貌； (b)儀器內部解析圖	29

圖 2-7-5	X 射線繞射儀構造	30
圖 2-7-6	(a) TPD 實驗裝填觸媒之 U 形管裝置圖	32
	(b) TPD 儀器裝置圖	
圖 2-7-7	脈衝式化學吸附裝置圖	34
圖 2-8-1	催化反應裝置圖。(a) 反應管裝置圖 ;	37
	(b) 催化反應裝置圖	
圖 2-8-2	氣相層析儀裝置圖	38
圖 2-8-3	甲苯為溶劑之十二醇氧化反應的 GC 圖譜	40
圖 3-1-1	MWNTs 觸媒之 FE-SEM 影像照片	42
圖 3-1-2	2 K/11.1 Mo/MWNTs 觸媒之 FE-SEM 影像照片	42
圖 3-1-3	MoO ₃ 觸媒之 FE-SEM 影像照片	43
圖 3-1-4	5.3 Mo/SiO ₂ 觸媒之 FE-SEM 影像照片	43
圖 3-1-5	5.3 Mo/ -Al ₂ O ₃ 觸媒之 FE-SEM 影像照片	44
圖 3-1-6	含浸 Mo 後之 MWNTs 觸媒之 TEM 影像照片	45
	含浸 5.3 wt.%Mo 之 MWNTs ; (b)含浸 11.1wt.%	
	Mo 之 MWNTs ; (c)含浸 17.6 wt.% Mo 之	
	MWNTs ; (d)含浸 25 wt.% Mo 之 MWNTs	

圖 3-1-7	17.6 Mo/MWNTs 觸媒之 TEM 影像照片	46
圖 3-1-8	MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線 ; 孔徑直徑分佈圖。	50
圖 3-1-9	2.6 Mo/MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線 ; (b)孔徑直徑分佈圖	51
圖 3-1-10	5.3 Mo/MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線 ; (b)孔徑直徑分佈圖	52
圖 3-1-11	11.1 Mo/MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線 ; (b)孔徑直徑分佈圖	53
圖 3-1-12	17.6 Mo/MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線 ; (b)孔徑直徑分佈圖	54
圖 3-1-13	25 Mo/MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線 ; (b)孔徑直徑分佈圖	55
圖 3-1-14	1 K/11.1 Mo/MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線 ; (b)孔徑直徑分佈圖	56
圖 3-1-15	2 K/11.1 Mo/MWNTs 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線 ; (b)孔徑直徑分佈圖	57
圖 3-1-16	5.3 Mo/SiO ₂ 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線 ;	58

	(b)孔徑直徑分佈圖	
圖 3-1-17	5.3 Mo/ γ -Al ₂ O ₃ 觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線 ;	59
	(b)孔徑直徑分佈圖	
圖 3-1-18	各種觸媒 XRD 圖譜之米勒指標	63
	(a)5.3 Mo/MWNTs ; (b)11.1 Mo/MWNTs ;	
	(c)17.6 Mo/MWNTs ; (d)25 Mo/MWNTs	
圖 3-1-19	各種觸媒之 XRD 圖譜(a)MWNTs ;	64
	(b)2.6 Mo/MWNTs ; (c)5.3 Mo/MWNTs ;	
	(d)11.1 Mo/MWNTs ; (e)17.6 Mo/MWNTs ;	
	(f)25 Mo/MWNTs	
圖 3-1-20	鉀修飾後各種觸媒之 XRD 圖譜	65
	(a) 11.1 Mo/MWNTs ; (b) 1 K/ 11.1 Mo/MWNTs ;	
	(c)2 K/ 11.1 Mo/MWNTs	
圖 3-1-21	5.3 Mo/SiO ₂ 之 XRD 圖譜	66
圖 3-1-22	5.3 Mo/ γ -Al ₂ O ₃ 之 XRD 圖譜	66
圖 3-1-23	1 K/ 11.1 Mo/MWNTs 之 XRD 圖譜	71
	預先處理：N ₂ 下加熱至 500 持平 2 小時	
圖 3-1-24	各種觸媒之 NH ₃ -TPD 圖譜(a)H-ZSM-5 (51) ;	72
	(b)MoO ₃ ; (c)2.6 Mo/MWNTs ; (d)5.3 Mo/MWNTs ;	
	(e)11.1 Mo/MWNTs ; (f)17.6 Mo/MWNTs ;	

	(g) 25 Mo/MWNTs	
圖 3-1-25	鉀修飾後各種觸媒 NH ₃ -TPD 圖譜	73
	(a)11.1 Mo/MWNTs ; (b)1 K/11.1 Mo/MWNTs ; (c)2 K/11.1 Mo/MWNTs	
圖 3-1-26	不同載體之 NH ₃ -TPD 圖譜(a)5.3 Mo/MWNTs ; (b)5.3 Mo/SiO ₂ ; (c)5.3 Mo/ -Al ₂ O ₃	74
圖 3-1-27	MWNTs 之 TG/DTA 圖譜	78
圖 3-1-28	MoO ₃ 之 TG/DTA 圖譜	78
圖 3-1-29	2.6 Mo/MCNTs 之 TG/DTA 圖譜	79
圖 3-1-30	5.3 Mo/MCNTs 之 TG/DTA 圖譜	79
圖 3-1-31	11.1 Mo/MCNTs 之 TG/DTA 圖譜	80
圖 3-1-32	17.6 Mo/MCNTs 之 TG/DTA 圖譜	80
圖 3-1-33	25 Mo/MCNTs 之 TG/DTA 圖譜	81
圖 3-1-34	1 K/11.1 Mo/MWNTs 之 TG/DTA 圖譜	81
圖 3-1-35	2 K/11.1 Mo/MWNTs 之 TG/DTA 圖譜	82
圖 3-1-36	5.3 Mo/SiO ₂ 之 TG/DTA 圖譜	82
圖 3-1-37	5.3 Mo/ -Al ₂ O ₃ 之 TG/DTA 圖譜	83
圖 3-2-1	金屬含量對十二醇轉化率與十二醛選擇率 的影響	86

圖 3-2-2	反應溫度對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。	88
圖 3-2-3	接觸時間對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。	90
圖 3-2-4	接觸時間對十二醛產率(a)與十二烯產率(b)的影響。	91
圖 3-2-5	觸媒衰退對十二醇轉化率的影響。	92
圖 3-2-6	空氣流速對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。	94
圖 3-2-7	活化時間對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。	96
圖 3-2-8	活化溫度對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。	97
圖 3-2-9	載體對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。	99
圖 3-2-10	鉀含量對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。	101
圖 3-2-11	2 K/11.1 Mo/MWNTs 對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。	102