

# 第一章 緒論

## 1.1 孔洞材料的介紹

1960 年多孔洞矽鋁酸鹽沸石(zeolite)被應用於石油加工後，異相觸媒吸引了許多科學家的討論與研究。早期沸石多應用於石油的裂解、加氫、脫氫、異構化和小分子催化等方面，但隨著化學合成技術的發展，觸媒因其孔洞不大，導至應用範圍受到限制，希望能擴大沸石的孔洞，因此中孔洞分子篩的研究成為近年來的重要目標。表 1.1 呈現孔洞材料的分類[1]：

表 1.1 孔洞材料的分類[1].

定義	孔洞直徑	實例
大孔(macroporous)	> 50 nm	glasses( > 50 nm)
中孔(mesoporous)	2 nm ~ 50 nm	M41S (1.6 ~ 10 nm)
微孔(microporous)	< 2 nm	活性碳 (0.6 nm)

孔洞直徑超過50 nm 稱為大孔(macroporous)，範圍在 2 nm ~ 50 nm 屬於中孔(mesoporous)，若小於 2 nm 則是微孔(microporous)。而 M41s 與 M48s 分子篩的孔洞直徑在 1.6 nm ~ 10 nm ，因而屬於中孔型分子篩材料。MCM 是 1992 年 Mobil Oil 公司在 Nature 雜

誌上所報導的材料[3]，利用帶正電性的四級銨鹽界面活性劑 (surfactant) 當成模版與帶負電的矽鋁酸鹽結合，產生新型的中孔洞分子篩，它具有高表面積(  $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ )、良好熱穩定性、孔洞排列整齊以及孔洞大小具有可調整性等優點。MCM 中孔分子篩依照所排列的結構型式可分為三大類如圖1-1[1]

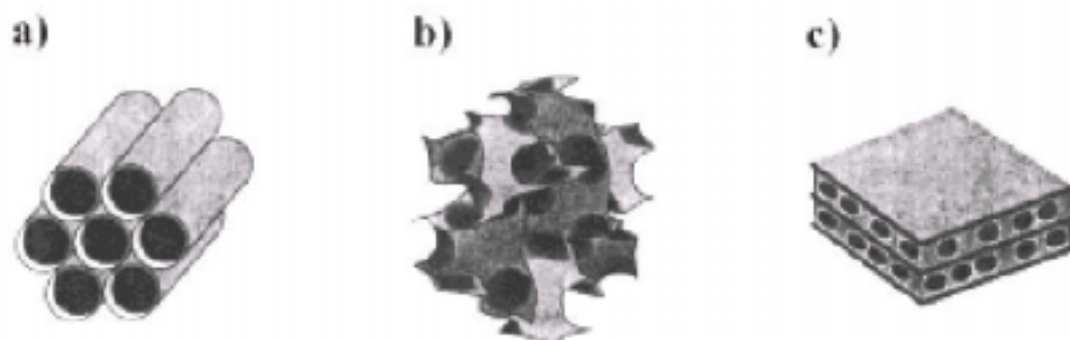


圖1-1 分子篩的結構圖

- a) 六角堆積隧道型孔洞(hexagonal)的 MCM-41 ；
- b) 立方堆積球型孔洞 (cubic)的 MCM-48 ；
- c) 層狀結構(lamellar)的 MCM-50 [1]。

以 MCM-48 為例，MCM-48 的孔洞結構可由穿透式電子顯微鏡 (TEM) 偵測。圖1-2 中顯示其孔洞的排列方式[2]。

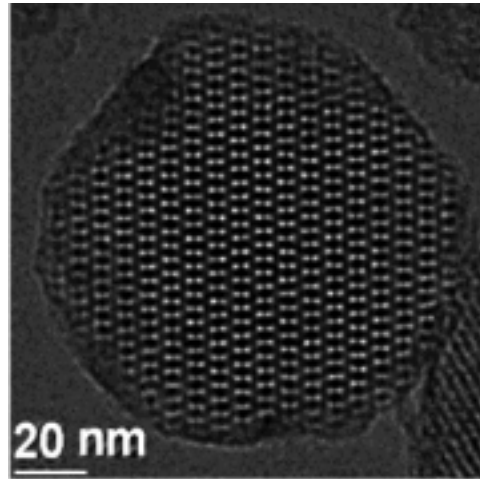


圖1-2 MCM-48 在 $[311]$ 方向堆積結構之TEM圖[2]。

## 1.2 界面活性劑與微胞的形成

中孔洞材料的合成與四級銨鹽界面活性劑的微胞行為有密切的關係。界面活性劑是一種兩性分子(amphiphiles)，其分子結構大致可區分為親水性(hydrophilic)頭端基與疏水性(hydrophobic)尾鏈兩部分，其中尾鏈部分通常只是碳氫鏈，而依照親水性頭端基的原子團性質可分成下列四種：

### 1. 陽離子型界面活性劑(cationic surfactants)

此類界面活性劑在水裡會解離成親水端帶正電荷的陽離子，其對離子(counter ion)為陰離子。

### 2. 陰離子型界面活性劑(anionic surfactants)

此類界面活性劑在水中會解離成親水端帶負電荷的陰離子，對離子則為陽離子，牙膏的主要成分，十二烷磺酸鈉(SDS)， $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$ ，即為此種界面活性劑。

### 3. 兩性離子型界面活性劑(zwitterionic surfactants)

此類界面活性劑兼具陽離子型和陰離子型界面活性劑的特性，通常在疏水端含有銨基，而親水端則為帶負電荷的原子團，對離子為陽離子。

### 4. 非離子型界面活性劑

此類界面活性劑在水中並不解離，而是以結構中的極性官能

基，如羥基(-OH)、醚基(-O-)、亞胺基(-NH-)等，與水分子形成氫鍵，具有良好的水溶性。

雖然界面活性劑的種類繁多，但任何界面活性劑分子都有一種特殊的物理化學性質-它們傾向吸附各種界面，會降低這些界面的界面能(interfacial energy)。以空氣-水的界面為例，親水端藉著偶極-偶極或離子-偶極作用力，和水分子有強吸引力而能溶於水裡；疏水端則因水分子的氫鍵而被水排斥，因此界面活性劑易吸附於水的表面，改變水的表面性質，如水的表面張力。當界面活性劑的濃度高於臨界微胞濃度(CMC 值)時，表面張力不再下降維持定值，此時溶液的某些性質，如濁度、滲透壓等也會產生不連續的變化，這些現象導致微胞的形成。

微胞的形成與兩種因素有關，一是由界面活性劑長碳鏈所產生的疏水效應(hydrophobic effect)；另一則是由界活性劑頭部所生的靜電效應(electrostatic effect)。

## 1. 疏水效應

在水系統中，若有長碳氫鏈的存在時，圍繞在長碳氫鏈旁的氫鍵會排列整齊，降低水的亂度。因此，長碳氫鏈並不喜歡溶在水中[4]，所以會傾向聚集在一起，使疏水部份與水的接觸面積盡量縮小致使整個系統達到最大亂度[5]。此效應不僅促成微胞

的形成，同時也決定了組成微胞的界面活性劑分子單體數目的下限。

## 2. 靜電效應

界面活性劑分子具有極性或離子性的頭端，在形成微胞時，界面活性劑的頭部與頭部有靜電排斥力，也就是各個頭部皆佔有一定的表面積，互相遠離，與界面活性劑分子尾端聚集的情況相反。若要維持每個球狀微胞內部不會產生空洞區域，則每個球狀微胞的體積必有一個上限，也就是有一定的聚集數目，所以球狀微胞不可能無限制的長大。因此若界面活性劑的分子頭部極性越弱或離子性頭部單位面積有效電荷密度越小，則彼此的排斥力較小，界面活性劑分子可聚集的數目越多，微胞就會越大[6]。

### 1.3 MCM-41 與 MCM-48 中孔分子篩的形成機制

美國 Mobil 公司在 1992 年發表了 M41s 系列的中孔型分子篩 [3]，主要是利用直鏈型四級銨鹽的界面活性劑來當作有機模板，與矽酸鹽類結合之後，成功的合成出如 MCM-41( Mobil Composite of Matter 41 )、MCM-48( Mobil Composite of Matter 48 )、MCM-50 ( Mobil Composite of Matter 50 )…等備受矚目的觸媒，其中又以 MCM-41 與 MCM-48 更是為近二十年來的熱門題材。MCM-41 的結構呈現一維孔道的六角晶型，而 MCM-48 則是屬於三維孔道的立方晶型結構 [7-9]，由於這些的觸媒都具有可調式孔道、高表面積、高熱穩定性等優點，因此具有應用的潛力 [9]。

對於MCM的形成機制，Mobil 的研究群推測了兩種液晶模板 (liquid crystal templation; LCT)機構：

1. 界面活性劑先形成六角形(hexagonal)堆積的液晶相(liquid crystal phase)，矽酸鈉再沿著此模型成長。
2. 矽酸鈉加入後與界面活性劑之間經由庫倫吸引力相互作用而排列出規則堆積的六角結構。

上述路徑1並不會發生在一般的 MCM-41 合成，因為所使用的界面活性劑濃度遠低於形成六角排列液晶相的 CMC 值[10]。而路徑2則是在低於形成液晶相的 CMC 值時的推測，而形成 MCM-41 並不一

定要有液晶相，但許多機構模型認為，矽酸鹽與四級銨鹽界面活性劑的結合會促進液晶相的產生。

1993 年，Davis 等人推測 MCM-41 的形成始於矽酸鹽聚合物的沉積。反應剛開始時，界面活性劑棍狀微胞呈現不規則的排列，直到 2~3 層的矽酸鹽聚合物沉積在界面活性劑棍狀微胞上，微胞才開始排列成六角排列的中孔洞結構，加熱和放置可使矽酸鹽聚合物縮合的更完全(如圖1-3)[11]。

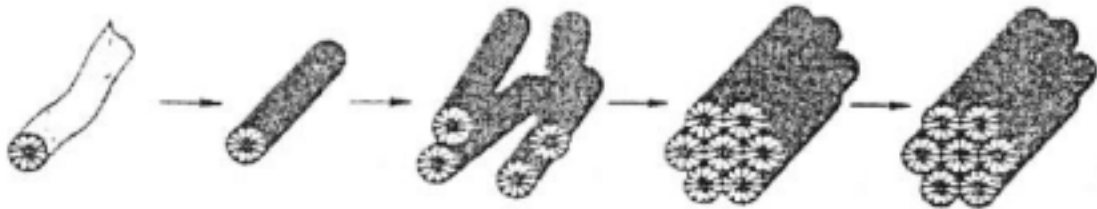


圖1-3 Davis 等人提出的MCM-41 生成機制[11]。

1994 年，Steel 推測界面活性劑在矽酸鹽聚合物上直接形成液晶相，矽酸鹽先形成層狀組織，然後崩塌在棍狀微胞周圍，才形成 MCM-41 的六角排列。而同年 Monnier 等人證實在 MCM-41 的形成過程中，發現十六烷基三甲基銨溴( $C_{16}TMAB$ ) 會先與高電荷密度的矽酸鹽聚合體形成層狀(lamellar) 排列的中間態(MCM-50)，當矽酸鹽開始縮合時，電荷密度減少，為了平衡電荷密度，層和層開始產生曲度，最後轉成六角堆積的MCM-41 產物(如圖1-4)[12]，而 MCM-48 的形成時機則介於層狀結構(MCM-50)與六角堆積結構(MCM-41)之間。



後來，Firouzi 經由 $^2\text{H}$ 、 $^{29}\text{Si}$  NMR 和中子散射發現， $\text{C}_{16}\text{TMAB}$  的微胞溶液在矽酸鹽陰離子存在時，會轉成六角排列，矽酸鹽陰離子和界面活性劑對離子產生離子交換，形成矽酸鹽的液晶相(SLC)，組成棍狀微胞的硬外殼[13]。

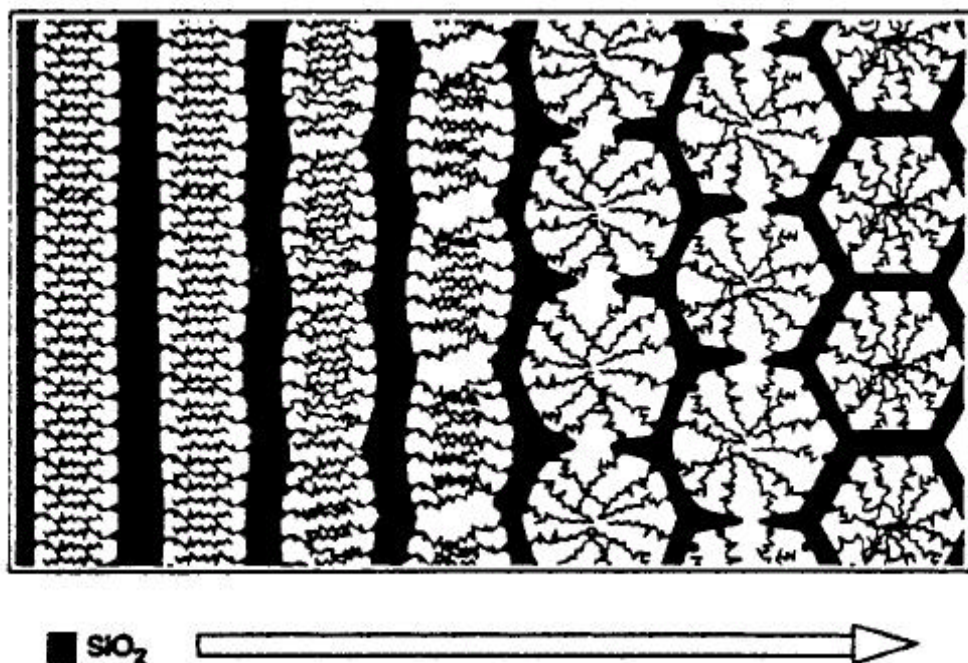


圖1-4 Monnier 等人提出 MCM 的生成機制[12]。

## 1.4 中孔洞氧化矽材料之修飾

中孔洞分子篩雖擁有高表面積、高熱穩定性等優點，但由於表面大都為羥基(-OH)，導致其發展受到限制。氧化矽孔洞材料，鍛燒後表面為帶有醇基的結構，而使用矽烷來修飾其表面的Si-O-H，其中的H與矽烷中的活性端結合，形成無機物-有機物的表面修飾(如圖1-5所示)[14]。

表面修飾法通常是將矽烷(silane)經由化學反應產生共價鍵接於孔洞材料的孔壁上以改變表面性質。矽烷一般的形式為 $R_n-Si-X_{4-n}$ ，其中R為有機端，X則為可與氫結合並脫去的離去活性端[15]。此離去活性端最常見的有氯(-Cl)、乙氧基(ethoxy)、甲氧基(methoxy)。而有機端R則可帶有官能基。

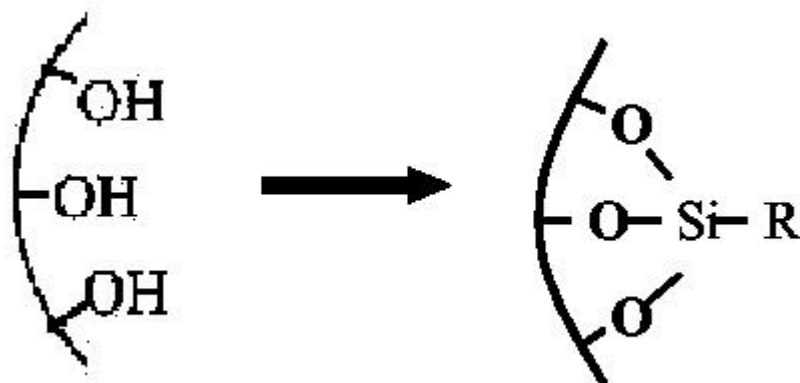


圖1-5  $SiO_2$  表面修飾示意圖[14]。

利用官能基修飾分子篩表面，常見方法包括下列幾種：

### 1. 後合成法(postsynthesis)

後合成法是將已煅燒完全的中孔洞材料經過抽真空除水後

和矽烷放入一適當的溶劑中(通常是甲苯)一起迴流，經過如下的化學反應，而將烷基接在中孔洞材料的表面上，示意圖如圖 1-6 [16]。

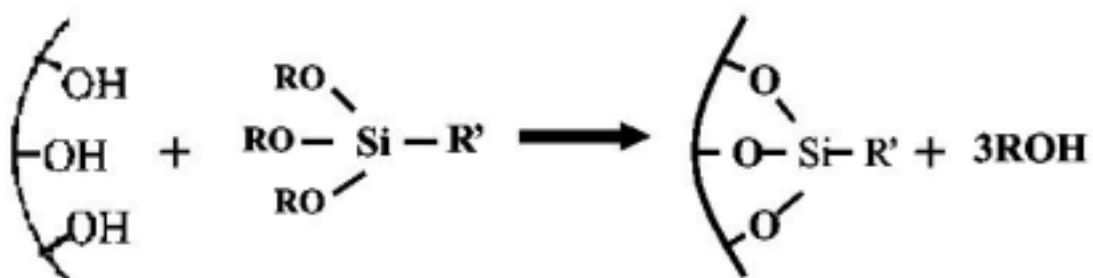


圖1-6 後合成法的合成示意圖[16]。

## 2. 共縮合法(co-condensation)

共縮合法係在合成中孔洞分子篩時將矽烷加入，反應完成後用萃取的方法(通常是用乙醇)將界面活性劑取出，而得到含有機官能基的中孔洞分子篩，示意圖如圖1-7[2]。



圖1-7 共縮合法的合成示意圖[2]。

共縮合法雖然比後合成法來得簡單、快速，但是由此方法

得到的分子篩，六角堆積結構不好，而且孔洞大小分佈並不均勻。而為了要配合矽烷的水解速率，矽前驅物的選擇則會受到相當的限制。

### 3. 嫁接-萃取法

此法改善後合成法中複雜的處理和使用有毒溶劑的缺點，同時也改善了共縮合法修飾後結構不佳的缺點[2]。

嫁接-萃取法是將含界面活性劑的材料與欲嫁接的矽烷同時加入乙醇中反應，同時進行矽烷化(silylation)與界面活性劑的萃取與反應。反應完成後，水洗過濾、烘乾即可得到表面修飾的中孔洞沸石分子篩。此外若是鹼式合成的分子篩，亦可使用此方法，只要在修飾前經過酸鹼交換即可。

### 4. 溶液中直接修飾

此法主要是在合成好之中孔洞材料未過濾前將欲嫁接的矽烷加入水溶液系統中，經過水解，會在中孔洞材料的外表面，即未含有界面活性劑的表面，修飾上官能基。利用這種方法可以造成內外表面修飾兩種不同官能基，能同時擁有兩種官能基的優點[2]。

## 1.5 中孔洞分子篩表面修飾的應用

### 1. 分析方面

#### (1)管柱填充物

由於中孔洞材料的主要成分是二氧化矽，所以適合當做分離管柱的填充物，可以進行某些特定的化合物層析分離。再加上中孔洞材料本身的規則孔洞特性，對於不同大小分子的分離亦會具有相當的效果[17]。

#### (2)金屬離子的吸附

不管是天然水或是工業廢水中，都會存在相當比例的重金屬離子，不管分析或移除都得先將此金屬離子分離、取出，而且分離時所用材料的選擇須考慮此材料是否具有吸附的特性及不溶於水，易取得等，表面修飾過的分子篩即符合此條件，適合應用於吸附金屬離子[18]。

### 2. 催化方面

#### (1)表面官能基直接催化

利用孔壁上修飾有機官能基的部分直接進行催化反應。

#### (2)表面金屬錯合物催化

將表面的官能基與金屬錯合後進行某些特定的催化反應  
[19]。

### 3. 複合材料方面

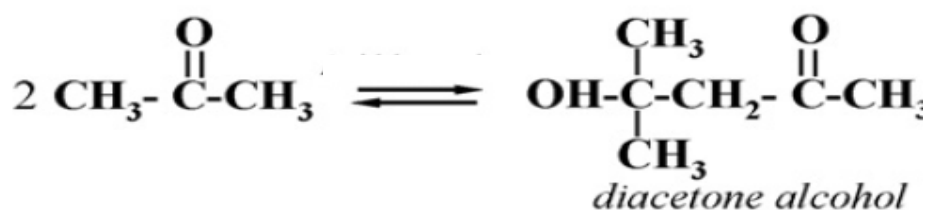
氧化矽( $\text{SiO}_2$ )、玻璃等常被應用於與有機聚合物(polymer)結合，成為同時具有有機及無機雙重特色的有機-無機複合材料。主要的合成方法是藉由氧化矽的表面修飾使有機聚合物能由矽烷上的特定官能基緊密連接於無機材料上。而經由矽烷修飾過的中孔洞材料則因其孔洞的規則排列，可將有機聚合物結合於孔道內，具有獨特的性質[20]。

## 1.6 研究動機與目的

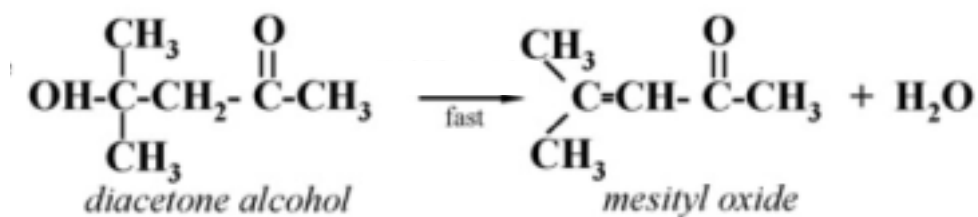
甲基異丁基酮(Methyl isobutyl ketone, MIBK)乃是工業界十分重要的原料，可作為合成油漆、塗料、樹脂時所用之溶劑，以及製造潤滑油、抗生素以及石蠟等的添加物[21-22]。

文獻中提及數種合成甲基異丁基酮的方法[23-24]，其中常用丙酮作為起始物，並經歷三個反應步驟後可合成甲基異丁基酮，包括(1)丙酮之醇醛縮合(aldol condensation)產生二丙酮醇(diacetone alcohol)；(2)再經由二丙酮醇脫水生成異亞丙基丙酮(mesityl oxide, MO)；(3)最後異亞丙基丙酮氫化生成甲基異丁基酮。如下所示：而反應中由二丙酮醇脫水生成異亞丙基丙酮與醛醇的縮合皆為可逆反應，而由異亞丙基丙酮氫化生成甲基異丁基酮則為不可逆反應。在文獻報導中[24]，丙酮的轉化率大約為 30-40%，而甲基異丁基酮的選擇率在反應環境為 50 bar 左右約為 90%，而產物在蒸餾法淬取的過程中大約損失 30% 左右。

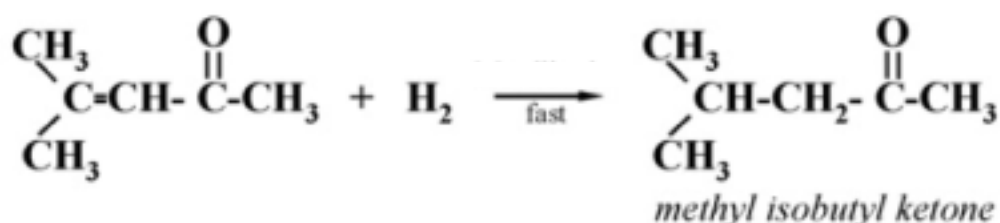
步驟(1)



步驟(2)



步驟(3)



經由上述反應的步驟(3)中可知，異亞丙基丙酮與氫氣可合成甲基異丁基酮，但此氫化反應，通常需在觸媒載體上附載貴重金屬(如：Pd、Pt 等)來提供反應活性點，若在常壓下反應，則常伴隨著許多副產物的出現，而要提高選擇率，則環境需在高壓狀態下，但氫氣在高壓狀態下十分危險。所以這些都是反應時所需面臨的問題，亦是甲基異丁基酮難以合成的原因所在。所以若能選擇在不需使用氫氣的環境下反應，則高壓狀態下的危險因素就可大幅減少。

文獻中曾以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作為觸媒，使用異亞丙基丙酮與異丙醇為反應物來合成甲基異丁基酮，但轉化率與產率並不理想[25-26]。原因有可能是：二丙酮醇縮合成異亞丙基丙酮時需要利用觸媒上的酸鹼性點，而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  所能提供的鹼性點過少或是酸性點過弱，以及觸媒結構不利於合成等因素所導致。但可確定的是 Al 的弱酸性對於合成甲基



異丁基酮是可行的。

MCM 系列觸媒只具有中弱酸鹼性，而在 Al-MCM-41 和 Al-MCM-48 中，就選擇性吸附或催化反應最有潛力的是 MCM-48，因為其具有特殊的 3-D 孔道結構，使得在吸附過程中或是催化反應時孔洞不會像 Al-MCM-41 的 2-D 孔道容易被阻塞，在熱穩定性的表現上則和 Al-MCM-41 類似，但是近幾年來 MCM-48 的研究並不如 MCM-41 的被重視，主要原因是 MCM-48 在合成過程中具有難度，不論是在 pH 的控制、界面活性劑和矽酸鹽的比例、水熱合成的時間等等，都要控制的十分精準。再利用三甲氧基矽丙基胺 (3-aminopropyltrimethoxysilane, ATMS) 嫁接在 Al-MCM-48 上來提升載體的鹼性點，此舉將有利於異亞丙基丙酮與異丙醇之氫轉移反應。

本研究將以 3-D 孔道的 Al-MCM-48 為載體利用後合成法負載鹼性有機官能基團 ATMS 作為酸鹼性的觸媒，並探討下列因素對於催化活性與甲基異丁基酮選擇率的影響：(1) 固體觸媒的性質 (表面積、孔洞體積與孔徑、酸鹼性等)；(2) 反應條件 (溫度、接觸時間、載流時間、二氧化矽與氧化鋁莫耳比等)。

## 第二章 實驗

### 2.1. 觸媒與試劑代號

爲了方便提及本論文使用之觸媒與反應試劑，文中將用簡寫代號闡述，例如 Al-MCM-48(X)，代表觸媒為 Al-MCM-48， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫耳比為 X (X = 25、50、100)。負載鹼性官能基團三甲氧基矽丙基胺於 Al-MCM-48 上，以 ATMS/Al-MCM-48(X) 表示。反應所使用相關試劑之簡稱如下：

- (1) 丙酮 (acetone) : DMK
- (2) 異丙醇 (2-propanol) : 2P
- (3) 三甲氧基矽丙基胺 (3-aminopropyltrimethoxysilane) : ATMS
- (4) 十六烷基三甲基銨溴 (Cetyltrimethylammonium bromide) :  
C<sub>16</sub>TMAB
- (5) 異亞丙基丙酮 (mesityl oxide) : MO
- (6) 甲基異丁基酮 (methyl isobutyl ketone) : MIBK
- (7) 甲基異丁基甲醇 (Methyl isobutylcarbinol ) : MIBC

## 縮寫代號參照表

化合物名稱			
	中文	英文	縮寫
1	丙酮	acetone	DMK
2	異丙醇	2-propanol	2P
3	三甲氧基矽丙基胺	3-aminopropyltrimethoxysilane	ATMS
4	十六烷基三甲基銨溴	Cetyltrimethylammonium bromide	C <sub>16</sub> TMAB
5	異亞丙基丙酮	mesityl oxide	MO
6	甲基異丁基酮	methyl isobutyl ketone	MIBK
7	甲基異丁基甲醇	Methyl isobutylcarbinol	MIBC

## 2.2. 實驗試劑

### 2.2.1. 反應物試劑

(1) 2P: Riedel-de Haen 公司產品，分子式  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ，分子量 = 60.09，純度大於 99.8%。

(2) MO: Merck 公司產品，分子式  $(\text{CH}_3)_2\text{CCHCOCH}_3$  分子量 = 98.15

### 2.2.2. 產物試劑

(1) DMK: Fluka 公司產品，分子式  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ，分子量 = 58.08，純

度大於 99.5%。

- (2) MIBC：Merck 公司產品，分子式  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ，分子量 = 102.18。純度大於 99%。
- (3) MIBK：Riedel-de Haen 公司產品，分子式  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$ ，分子量 = 100.16，純度大於 99%。

### 2.2.3. 載體與其合成試劑

- (1) 去離子水：使用 Syborn / Barnstead NaNO II 製造去離子水。
- (2) 鋁酸鈉：Riedel- de Haen 公司產品，分子式  $\text{NaAlO}_2$ ，分子量 = 81.97。
- (3) 矽酸鈉：Riedel-de Haen 公司產品，分子式  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ，分子量 = 122.1。
- (4) 十六烷基三甲基銨溴：Riedel-de Haen 公司產品，分子式  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ ，分子量 = 364.45。
- (5) 三甲氧基矽丙基胺：Fluka 公司產品，分子式  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ，分子量 = 179.29。
- (6) 氫氧化鈉：Merck 公司產品，分子式  $\text{NaOH}$ 。
- (7) 鹽酸(37%)：Riedel-de Haen 公司產品，分子式  $\text{HCl}$ 。
- (8) 硫酸(1.1 M)：Riedel-de Haen 公司產品，分子式  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。
- (9) 甲苯：Riedel-de Haen 公司產品，分子式  $\text{C}_7\text{H}_8$ ，分子量 =

92 · 13 ·

(10) 四乙氧基矽烷 (TEOS) : Riedel-de Haen 公司產品，分子式

$C_8H_{20}O_4Si$ ，分子量 = 208.33。

#### 2.2.4. 其他實驗試劑

(1) 氫氬混合氣 ( $H_2: Ar=1:10$ ) : 俊富氣體公司，純度 99.99 %。

(2) 氨氣 ( $NH_3$ ) : ( Ammonia ) : Conly Gas Ltd. 產品，純度 99.99 %。

(3) 氦氣 ( $He$ ) : 東洋氣體公司，純度 99.99 %。

(4) 氮氣 ( $N_2$ ) : 東洋氣體公司，純度 99.99 %。

(5) 氫氣 ( $H_2$ ) : 東洋氣體公司，純度 99.99 %。

#### 2.3. 實驗儀器

(1) 煅燒爐 : Thermolyne 48000，美國 Thermolyne 公司產品。

(2) X 射線繞射光譜儀 : Shimadzu XRD-6000，日本島津公司產品

(東海大學化工系)。

(3) 自動物理吸附儀 : System ASAP 2020，Micromeretics 公司產品。

(4) 電子數位流量計 : Model ADM-1000，J & W 公司產品。

(5) 溫度程控脫附儀 (TPD) : 本實驗室裝設 (thermal conductivity detector，TCD 購自中國層析公司)。

(6) 固定床流動型反應器 : 本實驗室裝設。

- (7)微量注射器：Model 100，Stoelting 公司產品。
- (8)氣相層析儀：型號為 HP 6890N。所使用之層柱為 HP-PONA  
( 50m × 0.2mm × 0.5 μm )。
- (9)高解析度場發射掃描式電子顯微鏡( FE-SEM )：JSM-7000F  
(東海大學化工系)。
- (10)穿透式電子顯微鏡 ( TEM )：TECNAI 20 Philips  
(交大貴儀中心)。
- (11)感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)：  
美國 Jarrell-Ash，ICAP 9000 (清大貴儀中心)
- (12)紅外線光譜儀：System 2000 FT-IR，Perkin-Elmer 公司產品。
- (13)魔角固態核磁共振儀 (Magic Angel Solid State NMR)：德國  
BRUKER，DSX400WB(清大貴儀中心)。
- (14)熱重/示差熱分析儀(TGA/DTA)：6000 Series TG/DTA 6200，  
EXSTAR公司產品。

## 2.4. 觸媒之製備

### (1) 製備 A1-MCM-48(X), X=25、50、100。

先分別將 17.67 g C<sub>16</sub>TMAB 溶於 100 g 去離子水( 35 °C) 依序加入 1.94 g NaOH、21.05 g TEOS 及 和鋁酸鈉分別為 0.78 g、0.39 g、0.19 g，攪拌 60 分鐘使充分混合。將混合液倒入鐵弗龍杯後，移入壓力鍋鎖緊，並放於烘箱，溫度 100 °C，時間 72 小時後會有結晶產生，自然冷卻到 35 °C，以 2 M HCl 水溶液調整 pH 值在 7。再將溶液倒入鐵弗龍杯，移入鍋鎖緊鎖緊，並放於烘箱，溫度 100°C，時間 24 小時，最後將結晶物水洗、乾燥後，在 550 °C 下煅燒 6 小時，即可得到 A1-MCM-48(X), X = 25、50、100 觸媒。

### (2) 製備 ATMS/A1-MCM-48(X), X = 25、50、100。

取 1 g A1-MCM-48(X), X = 25、50、100 與 50 mL 甲苯在 100 mL 燒杯中混合約 30 分鐘，攪拌均勻後，加入 1 mL 的 ATMS，架設回流裝置並設定溫度於 80 °C 持平 5 小時。5 小時後將結晶物水洗、乾燥後，在 130 °C 下烘乾 5 小時，即可得到 ATMS/A1-MCM-48(X), X = 25、50、100 觸媒。

## 2.5. 觸媒性質鑑定

### 2.5.1. 觸媒晶體結構測定

X 射線繞射光譜儀 (X-ray diffractometer Labx XRD-6000 Shimadzu, XRD), 如圖 2-5-1 【27】, 適用於分析晶體結構, X 光是電磁輻射的一種形式, 本身具有高能量及短波長的特性, 藉由 X 光繞射分析物體的繞射峰位置及強度可知晶體原子之間的面距、形狀及大小等訊息, 並瞭解晶體內部的原子或分子排列情形, 當 X 射線光束以一角度撞擊在晶體表面或障礙物時, 一部份會被表面的原子層所散射, 另一部份則會穿透到第二層, 甚至穿透到第三層, 常被用來判斷晶格的排列及晶格結構, 也可由峰面的擴寬而大略估計出晶體的大小。此項儀器可以應用於單晶的構造分析及晶體內分子的排列, 也能應用於粉末的繞射來分析晶性粉末及部分結晶的同質異構物與多相研究及決定晶格常數等。

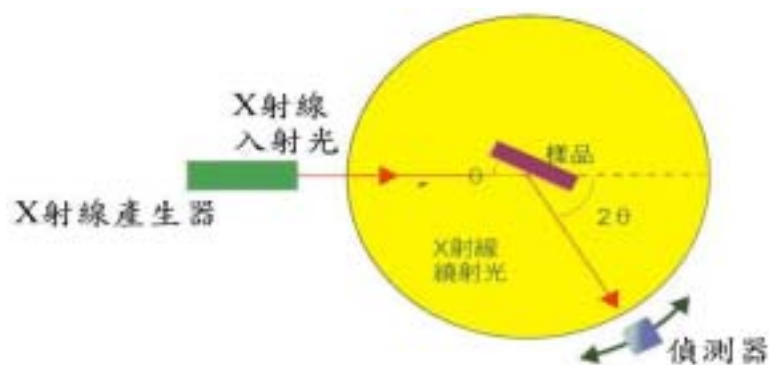


圖 2-5-1 X 射線繞射儀構造 【27】



X-射線的波長大約在  $1\text{\AA}$  ( $10^{-10}\text{ m}$ ) 左右，當 X-射線以繞射角  $\theta$  照射到樣品上，因打到樣品之原子內磁場中時會產生繞射現象，並按布拉格公式  $n\lambda = 2d \sin\theta$  (如圖 2-5-2) 進行， $n$  是繞射級數(通常代 1)， $d$  是原子間的距離。在  $n$  一定時，一種晶體(只有一個  $d$  值)只對應一個繞射角  $\theta$ ，樣品中各種晶體的晶面取向是隨機的，只有與樣品壓片表面平行的晶面才按布拉格公式繞射，為了使樣品中具有各種不同  $d$  值的晶體分別在各自對應的  $2\theta$  角發生繞射【28】，本實驗測定時是從  $10^\circ \sim 70^\circ$  轉動樣品，然後由探測器接收，由記錄系統顯示、記錄，得到以繞射強度為縱座標，以  $2\theta$  角為橫座標的繞射圖譜。圖中繞射峰所對應的  $2\theta$  角為晶體  $d$  值的特徵，是結構分析的依據，繞射峰的強度是樣品中晶體含量的標度，是定量分析的依據。本論文實驗中以銅靶  $K\alpha$  射線為光源，波長  $1.54\text{ \AA}$ ，工作電壓為  $40\text{ kV}$ ，工作電流為  $30\text{ mA}$ ，掃描速度為  $4\text{ deg/min}$ ，掃描範圍介於  $10^\circ \sim 70^\circ$ ，由所得圖譜的繞射位置與強度來偵測觸媒的結構性。

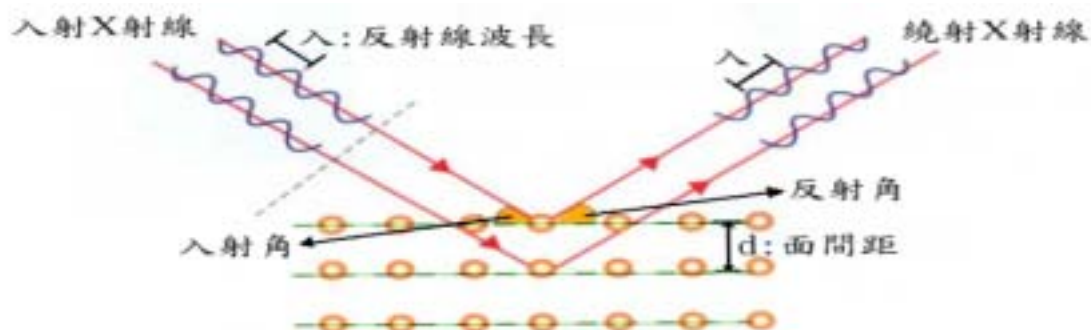


圖 2-5-2 布拉格定律示意圖【28】

由於X-射線的波長與結晶面距離相當，故可以用來測定原子間的距離。原子面本身並非為一平滑面，若將一原子面上的各原子中心位於一假想平面上，此假想平面亦與結晶面一樣使用米勒指標(h k l)表示，一般可將其表示為 $d_{hkl}$ ，通常h + k + l三者相加為偶數，則是體心立方(body-centered cubic, B. C. C.)的結構，例如：(1 1 0)、(2 0 0)、(2 1 1)、(2 2 0)等；若h、k、l三者各別皆為奇數或皆為偶數，則是面心立方(face-centered cubic, F. C. C.)，例如：(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)等。樣品的顆粒大小可經由Scherrer equation【28】求得：

$$d = 0.089 \lambda / B(2\theta) \cos \theta$$

公式中，d=樣品顆粒大小

$\lambda$  = 使用的X-ray光源的波長

$B(2\theta)$  = 繞射峰的半高寬值

$\theta$  = 繞射角度

## 2.5.2. 觸媒表面積測定

表面積對觸媒研究十分重要，觸媒的表面積愈大，催化反應的活性點可能愈多。一般的觸媒為了增加表面積，常採用多孔性物質，而量測多孔性固體觸媒之總表面積的方法涉及到吸附基本原理。對於吸附劑與吸附質之間所產生的作用力和鍵結模式可分為物理吸附與化學吸附，前者包含只有較弱的分子間作用力，例如：凡得瓦力（van der Waals' forces）、靜電相互作用力（electrostatic interactions）等，由以上作用力所產生的多層吸附可稱為物理吸附；後者則是被吸附物與固體表面之間因親和力產生分子軌域的重疊現象，使得被吸附物與吸附劑之間產生化學鍵結。物理吸附未牽涉化學鍵的破壞重組，故有多層吸附現象而不像化學吸附受單層分子層約束。

常見的等溫吸附曲線（adsorption isotherm），是指在恆溫狀態下，某種氣體被吸附的量與壓力（或進料濃度）達到平衡時，將兩者繪製成關係曲線圖稱之，它可提供分子吸附在表面的程度與狀態，亦可估算固體表面積等訊息。B. E. T. 等溫吸附方程式（isothermal BET equation）係常見的量測表面積方法之一，是在 1938 年由布蘭奈爾（Brunauer）、艾曼（Emmett）和泰勒（Teller）所提出的，此法是延續 Langmuir 的單層吸附模式而推展至多層吸附現象，首先需

假設在固體觸媒上的平衡關係，利用氣體或是液體中的特定分子吸附在觸媒表面產生單分子膜，每一層吸附能不但要相等而且均能用 Langmuir 方程式合理解釋，然後逐次擴展到多層吸附分子。由於 BET 方程式限制性小，能適用於各種等溫吸附曲線，所以，大多數研究者常採用此法。考慮氣體多層吸附的 BET 方程式如下：

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

其中  $V$ ：在壓力下之吸附氣體體積

$V_M$ ：單層吸附之氣體體積

$P_0$ ：實驗溫度下吸附氣體之飽和壓力， $C$  表示常數

根據  $P / V (P_0 - P)$  對  $P / P_0$  作圖所得的直線斜率和其截距可算出  $V_M$  值。

$$S \text{ (斜率)} = (C - 1) / V_M C$$

$$I \text{ (截距)} = 1 / V_M C$$

所以，由上式導出：

$$S + I = \frac{1}{V_M C} [(C - 1) + 1] = \frac{1}{V_M}$$

由此可得  $V_M$ ，並進一步求得表面積。

$$S_{BET} = \frac{V_M \times N_A \times A_m}{V_{mol}}$$

其中  $N_A$  : Avogadro's 數 (  $6.0224 \times 10^{23}$  molecules  $\text{mol}^{-1}$  )

$A_m$  : 被吸附物分子的截面積，氮氣的值是  $0.162 \text{ nm}^2$

$V_M$  : 單層吸附之氣體體積

$V_{\text{mol}}$  : 氣體莫耳體積

根據 B. E. T. ( Brunauer-Emmett-Teller ) 原理，利用表面積測定

儀測得氮氣的吸附量，並進而算出觸媒的表面積。其裝置如圖 2-5-3

所示。

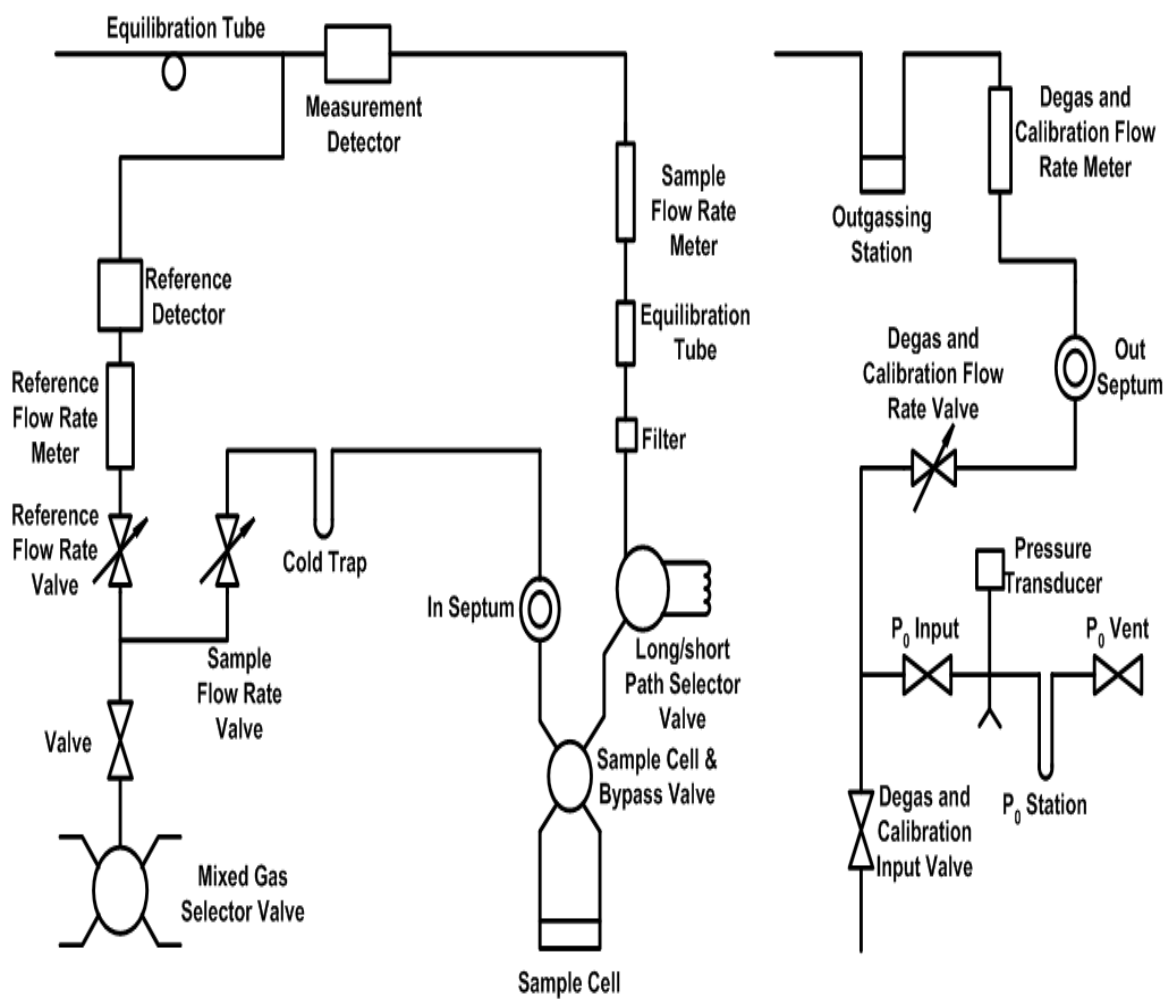


圖 2-5-3、B. E. T. 儀器裝置圖 【29】

### 2.5.3. 觸媒孔洞體積與孔洞大小測定

吸附等溫曲線的型式隨吸附劑(觸媒)性質之不同而各異，大致上可分為五大類，其型式可參考圖 2-5-4。這種區分法是由布蘭奈爾 (Brunauer)、坦明(Deming)、坦明(Deming)和泰勒(Teller)所提出，稱之為 BDDT 分類。由圖 2-4 中可觀察到五種型式之蒸氣吸附量均隨著蒸氣分壓的上升而增加，而在某一點達到相對於單層完全吸附之量，才漸漸成為多層覆蓋，終至轉變成為凝結相。

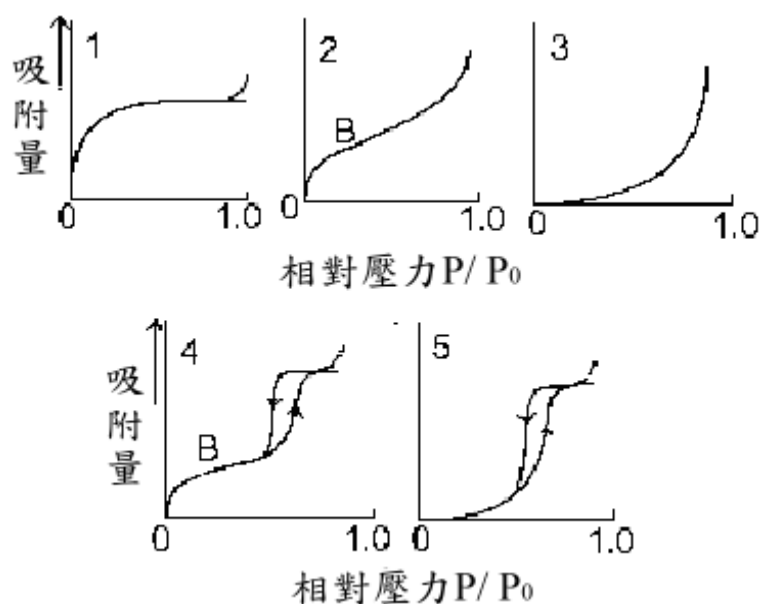


圖 2-5-4 五種類型之吸附等溫曲線【29】

五種類型之吸附形態隨著觸媒之表面積、孔洞大小等因素的影響而異，通常觸媒孔洞大小分為大於 100 nm 的巨孔( macropore )、2

~100 nm 的中孔( mesopore )以及小於 2 nm 的微孔( micropore )，這些不同大小的孔洞可由吸附曲線的形態觀察到，說明如下【30】：

**Type I**：典型微孔型固體( microporous solids )的吸附等溫曲線，通常又稱作蘭格米奧型式( Langmuir type )。此現象是由於相對壓力值遠小於 1 時，已將所有孔隙填滿，所以，漸近線所代表的值是相對於微孔隙的體積。這種吸附型式在含微小孔隙的多孔性物質中極為常見，如活性碳、矽膠和沸石等；在無孔性固體的吸附上卻鮮少發現。

**Type II**：典型無孔型固體( nonporous solids )的吸附等溫曲線，有時被稱作乙型( sigmoid )或 S-型( S-shaped )等溫曲線。這種型式的等溫曲線常發生在無孔性結構物質。圖中的彎曲點 knee ( B 點 )，代表單層完全覆蓋。

**Type III**：無孔型固體或巨孔型固體( macroporous solids )的吸附等溫曲線，吸附等溫曲線呈凹型，沒有類似第二類型中的 B 點；這種型式的等溫線很少見，只有在吸附力很弱的情況下才會發生。例如：水蒸氣吸附在石墨( graphite )上，由於石墨表面不被吸附質( 水分子 )所濕潤，使得吸附力較弱。

**Type IV**：典型中孔型固體( mesoporous solids )的吸附等溫曲線，通常發生於不規則孔洞大小之多孔性物質，當相對壓力  $P/P_0$  值變大時，毛細管凝結現象( capillary condensation )發生，使吸附量大增而產生遲滯現象。一般工業上使用的觸媒屬於這種類型，其毛細管凝結曲線，可用來分析孔徑分佈。

**Type V**：中孔型固體或微孔型固體的吸附等溫線，此型與 **Type III** 相似，但在  $P/P_0$  值高時，會有毛細管凝結現象。這種型式的吸附等溫線很少見。

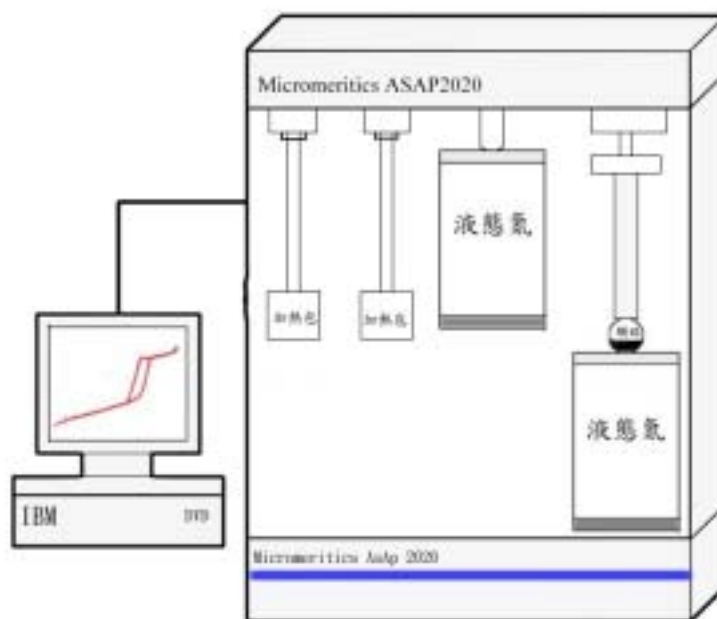
一般來說，**Type IV** 與 **Type V** 較常出現歇斯特里( hysteresis )的現象，這是由不同孔洞形狀所造成的，在狹縫形狀孔洞的條件下更是明顯【31】。舉例來說，若孔洞入口像墨水瓶口般狹小且內部廣大，內部的廣大空間容易填滿而從狹小的瓶口蒸發出去，在此種孔洞發生吸附時的平衡蒸氣壓會比蒸發時的平衡蒸氣壓大，而顯現 hysteresis 現象【32】。

爲了瞭解反應物分子擴散進入多孔性觸媒顆粒內部的難易程度以及觸媒孔洞之總體積與孔洞大小之分佈，本實驗利用氮氣等溫吸附-脫附儀進行量測，如圖 2-5-5，其實驗條件參考文獻作設定【33】。



對於較小孔隙的孔徑分佈測量，通常是利用氣體的吸附或脫附與相對壓力間的關係來進行。

( a )



( b )

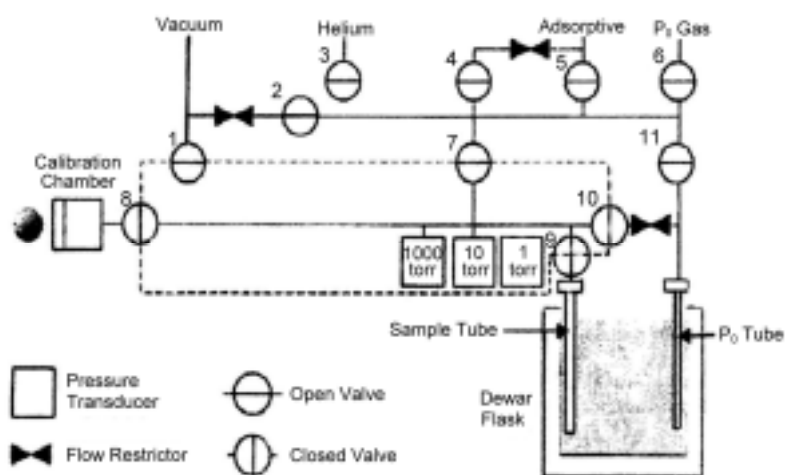


圖 2-5-5 氮氣等溫吸附-脫附儀。( a )儀器外觀之全貌【34】；

( b )儀器內部解析圖【35】。

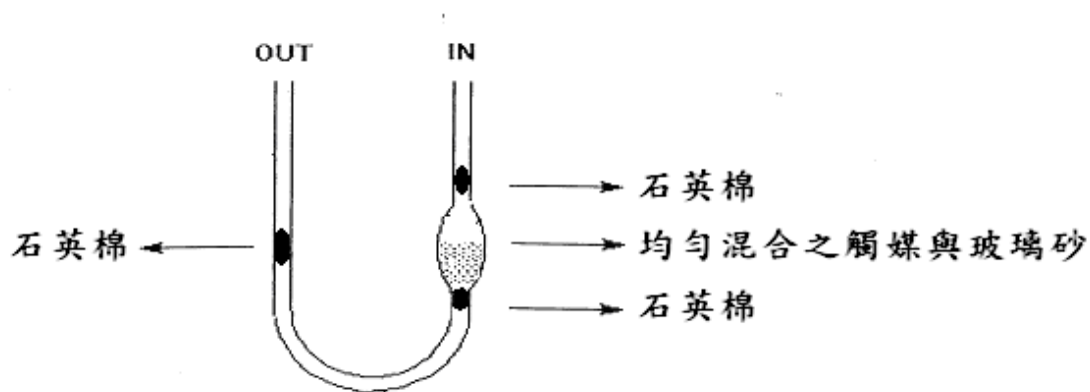
#### 2.5.4. 觸媒酸、鹼性質的測定

圖 2-5-6 顯示本實驗室架設之溫度程控脫附儀 (Temperature Programmed Desorption, TPD)。依程式升溫過程將吸附在觸媒上的酸或鹼性氣體( $\text{CO}_2$  或  $\text{NH}_3$ ) 脫附出來，由於酸、鹼性氣體分別吸附在觸媒的鹼、酸性點吸附能力與鍵結方式不同，在升溫過程中鍵結力較弱的物理吸附會先進行脫附，而鍵結力較強的化學吸附則待溫度持續上升達較高的溫度時才會進行脫附，脫附之氣體由記錄器 (TCD) 偵測後方可得知氣體的脫附量，如此即可測得觸媒酸、鹼性的強弱及酸、鹼量的多寡。實驗操作步驟如下：

- (1) 稱取 0.1g 的觸媒倒入 U 形管中，如圖 2-5-6(a)，將 U 形管置於加熱爐內，如圖 2-5-6(b)。
- (2) 通入 40 mL/ min 的氮氣，以每分鐘  $10^\circ\text{C}$  之速率由室溫開始升溫至  $500^\circ\text{C}$ ，並持平 2 小時再降溫，目的是將觸媒吸附的水分及雜質氣體去除。
- (3) 降至室溫後，以脈衝方式注入  $\text{CO}_2$  或  $\text{NH}_3$ ，每一次注入 4 mL ( $\text{CO}_2$ )、10 mL ( $\text{NH}_3$ )，共注入 4~5 次，以確保 U 形管中的觸媒充分吸附  $\text{CO}_2$  或  $\text{NH}_3$  達到飽和。
- (4) 升溫至  $110^\circ\text{C}$  持平 10 分鐘，再以每分鐘  $10^\circ\text{C}$  之速率升溫至  $500^\circ\text{C}$ ，於  $500^\circ\text{C}$  維持 2 小時直到脫去化學吸附之氣

體；TCD 偵測溫度為  $100^{\circ}\text{C}$ ，偵測電流為  $80\text{ mA}$ ，其訊號由記錄器記錄之。

(a)



(b)

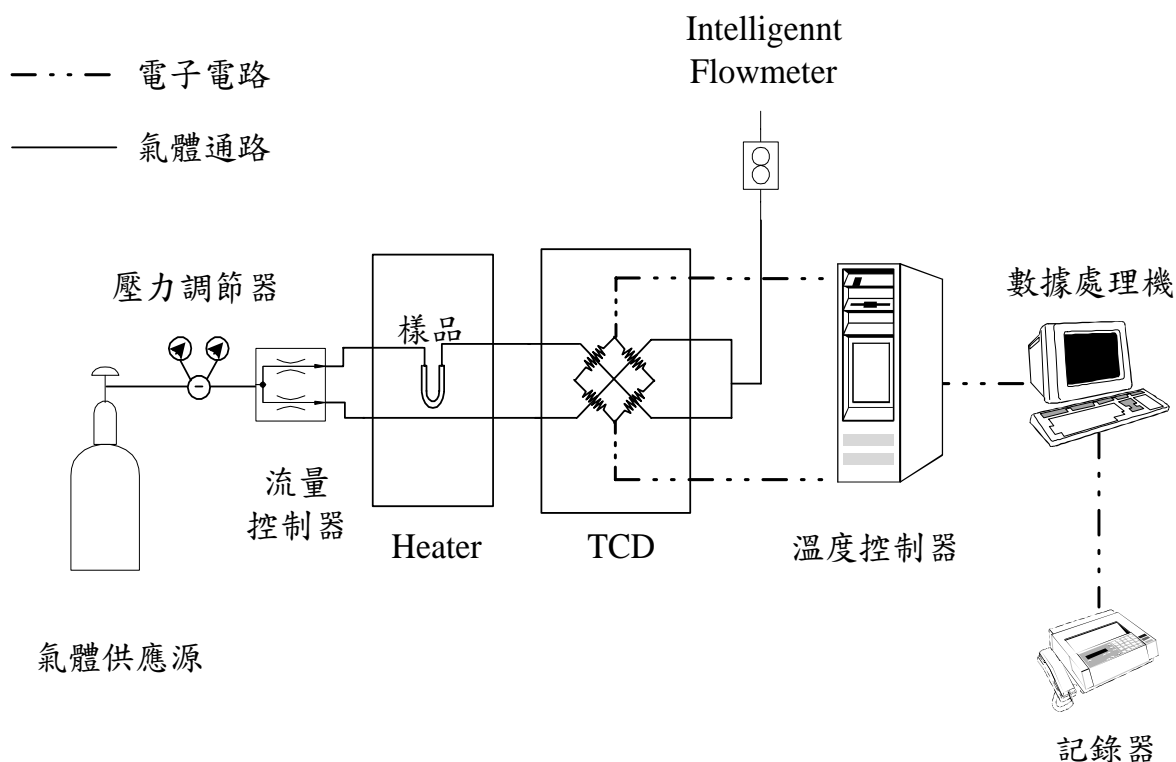


圖 2-5-6 (a) TPD 與 TPR 實驗裝填觸媒之 U 形管裝置圖 (b) TPD 與 TPR 儀器裝置圖

### 2.5.5. 高解析度場發射掃描式電子顯微鏡

( Field-emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM )

1942年Zworykin等人首先以掃描式電子顯微鏡( SEM )觀察厚試片訊號( 如圖2-5-7 )，直到現今利用電子顯微鏡觀察試片影像的解析度已經很高，可以清晰的觀察起伏程度較大的樣品。場發射掃描式電子顯微鏡與傳統掃描式電子顯微鏡雖然同樣均可觀測物體之微結構，但前者由於高電場所發射之電子束徑小、亮度高，因此具有傳統掃描式電子顯微鏡所明顯不及之高解析度。SEM主要是以一極細的電子束在試樣表面上作平面掃描，再偵測電子束與試樣交互作用所產生的二次電子訊號，這是一種低能電子，其產生數量對試樣表面形貌( Morphology )有極大敏感性。所以，要提高SEM的解析度，最主要的就是要採用一極細且亮度極高的電子束來掃描，高亮度的微小電子束與試片交互作用時，才能在微小作用區域產生足夠數量的二次電子以供偵測，然後透過偵測器蒐集後經電腦運算獲得資訊。本實驗使用型號為JEOL JSM-7000F 之場發射電子顯微鏡，其解析度可高達1.2 nm ( 30 kV )/ 3.0 nm ( 1 kV )，同時能提供電流穩定的電子束，且可在低電壓( 可低至0.5 kV )下操作，能清晰的觀察觸媒表面細微的結構、形態及顆粒大小。

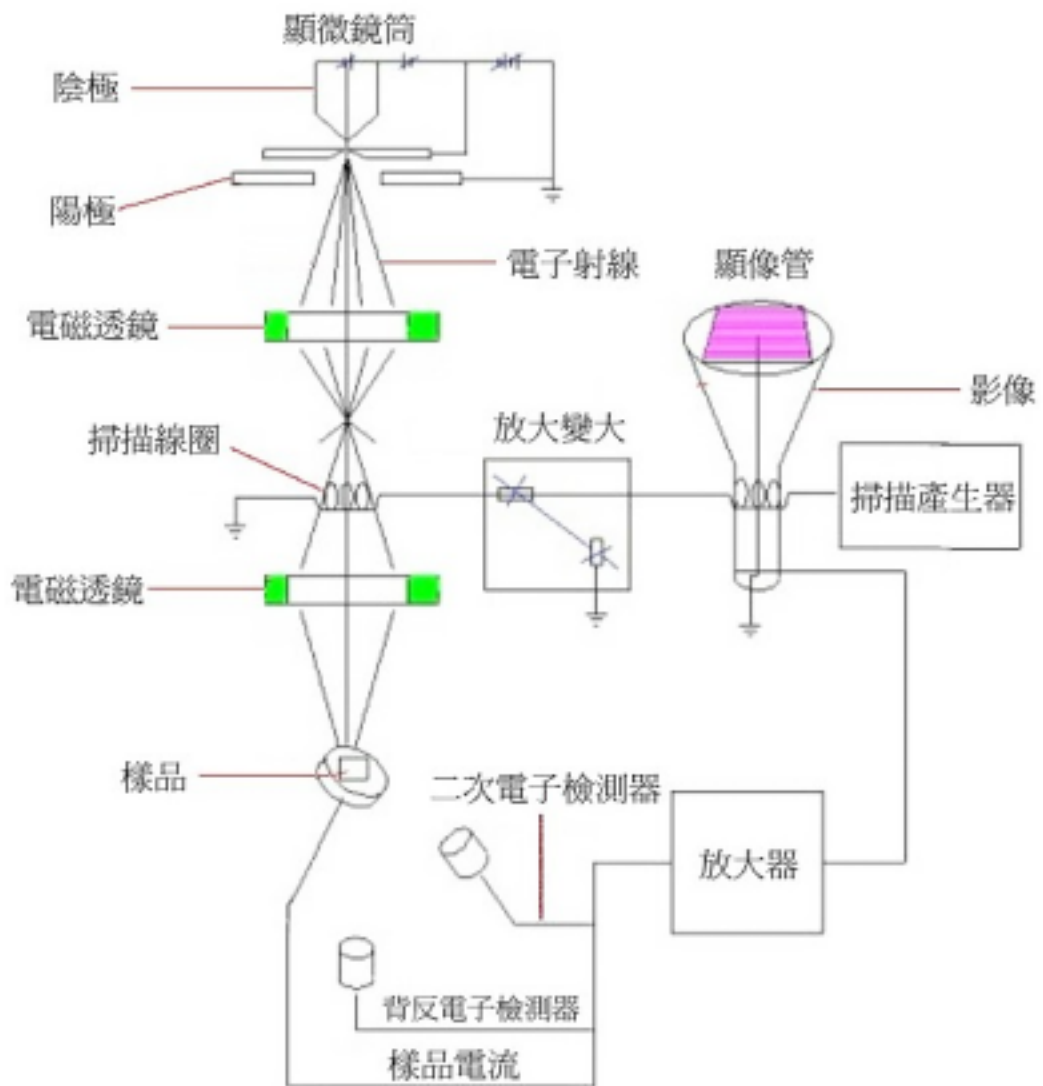


圖 2-5-7 掃描式電子顯微鏡基本構造圖【36】

### 2.5.6. 穿透式電子顯微鏡

( Transmission Electron Microscope, TEM )

穿透式電子顯微鏡的原理是利用電子束照射樣品，經由電子穿透或反射而讓偵測器接收，如圖 2-5-8。當高能電子照射穿透過薄固體樣品，產生穿透電子、反射電子、二次電子及 X 射線等電子成像訊號後，經過儀器處理得到樣品的結構，並由處理訊號的儀器，分辨樣品上不同位置所發出訊號的差別。若樣品含有多電子的原子，則電子無法穿過樣品，在偵測器上顯示黑點；若電子束可以穿透或較輕的原子，在偵測器上顯示亮點，這種不同亮度的對比影像即是樣品的結構與形狀。藉由穿透式電子顯微鏡測定，可觀察觸媒的細微孔洞結構和形狀以及金屬在載體中的分散情形和顆粒大小。

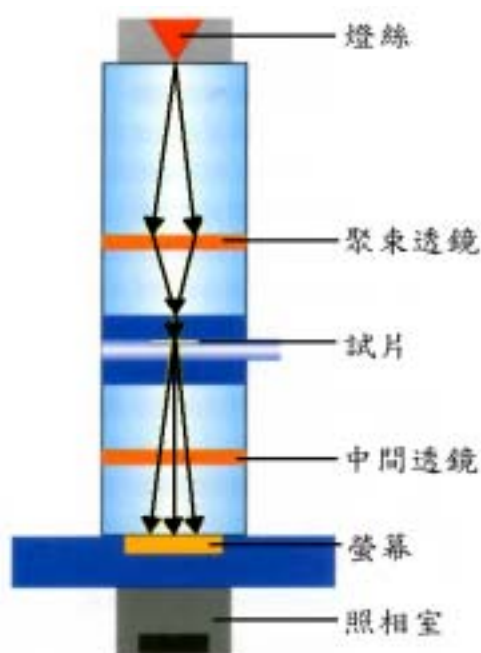


圖 2-5-8 穿透式電子顯微鏡的結構【27】

### 2.5.7. 霍式紅外線光譜儀之測定

霍式紅外線光譜儀(Fourier transform infrared Spectrometer)是一種以傅立葉(Fourier)轉換做光譜處理的儀器，其原理為利用分子的紅外線吸收，發射及反射光譜可以假設經由分子的一個振動或轉動能階躍遷至另一個能階所引發能量上的各種改變。

紅外線以穿透式或反射式照射在觸媒樣品上，因為照射的方法不同，所以用來裝填觸媒的樣品槽也可分為直立式或平鋪式，兩種樣品槽所採用的鹽片亦跟著不同。直立式的樣品槽所採用的是以 KBr 為材質的透明鹽片，因為 KBr 不會吸收紅外線。紅外線是一種具有熱能量的光，可以使分子被照射後吸收能量產生振動；不同分子或不同分子間的鍵結所形成的化合物被照射後會產生不同程度的振動，經由接收器處理後，將其振動頻率表現在 FTIR 圖譜上，藉由 FTIR 圖譜可以判定待測物。



### 2.5.8. 熱重散失與觸媒吸放熱情形之測定

熱重量/差示熱分析儀( Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer, TG/DTA)適用於量測樣品材料在特定溫度條件下其重量變化與吸放熱量情形的儀器。其原理為將樣品至於一個可透過程控式升降溫的加熱爐體中，通入固定的環境氣體下(例如：氮氣或氧氣)，當溫度上升至樣品中某一材料成分的蒸發溫度、裂解溫度或是氧化溫度時，樣品會因為蒸發、裂解或氧化而造成重量的損失與吸放熱量的變化經由記錄器的顯示，即可判定材料的裂解溫度、熱穩定性、成分比例、樣品純度、水份含量、還原溫度及材料的抗氧化性等性質。本實驗室所使用的儀器為 TG/DTA 6200，其操作步驟為：

- (1)秤取約 5mg 的觸媒樣品，置於歸零後的白金盤中。
- (2)在空氣環境下設定升溫速率為  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，起始溫度為  $50^{\circ}\text{C}$ ，最終溫度為  $1000^{\circ}\text{C}$ 。
- (3)開啟記錄器並連續紀錄觸媒之重量損失與熱量變化情形。

## 2.6 催化反應

本研究是利用異亞丙基丙酮與異丙醇在鹼性有機官能基團修飾的固體觸媒之催化下，經由氫轉移反應合成甲基異丁基酮，其操作步驟如下：

- ( 1 ) 秤取適量的觸媒與玻璃砂依比例( 觸媒：玻璃砂=1：10 )均勻混合，裝入內徑為 2.0 公分、長 34 公分的 Pyrex 玻璃反應管中，如圖 2-6-1(a)。
- ( 2 ) 將反應管置於加熱系統中，而反應管上端接進料系統之微量注射器，其下端接上冷凝管，如圖 2-6-1(b)。
- ( 3 ) 通入 60 mL / min 氮氣並同時升溫，到達所需之溫度後持平 1 小時，這是為了要除去水分與雜質。
- ( 4 ) 利用微量注射器將反應物進料於反應管中，在特定反應溫度下進行反應，每隔一段固定時間於冷凝管( 冷凝溫度為 $-15^{\circ}\text{C}$  )下方收集液體產物。
- ( 5 ) 將收集之液體產物注入氣相層析儀中進行分析，如圖 2-6-2。

表 2-1 列出分析的條件、表 2-2 顯示各個物質的滯留時間以及 FID 靈敏度因素。其中靈敏度因素的算法是將已知重量之各種化合物的標準溶液，注入 GC 產生分析圖譜，代入下列式子即可得到。

$$W_b = W_a \cdot A_b / F_b \cdot A_a$$

其中

$W_b$  = 標準 b 的重量

$W_a$  = 標準 a 的重量

$A_a$  = 標準 a 的量出面積

$A_b$  = 標準 b 的量出面積

$F_b$  = 靈敏度因子

(a)

(b)

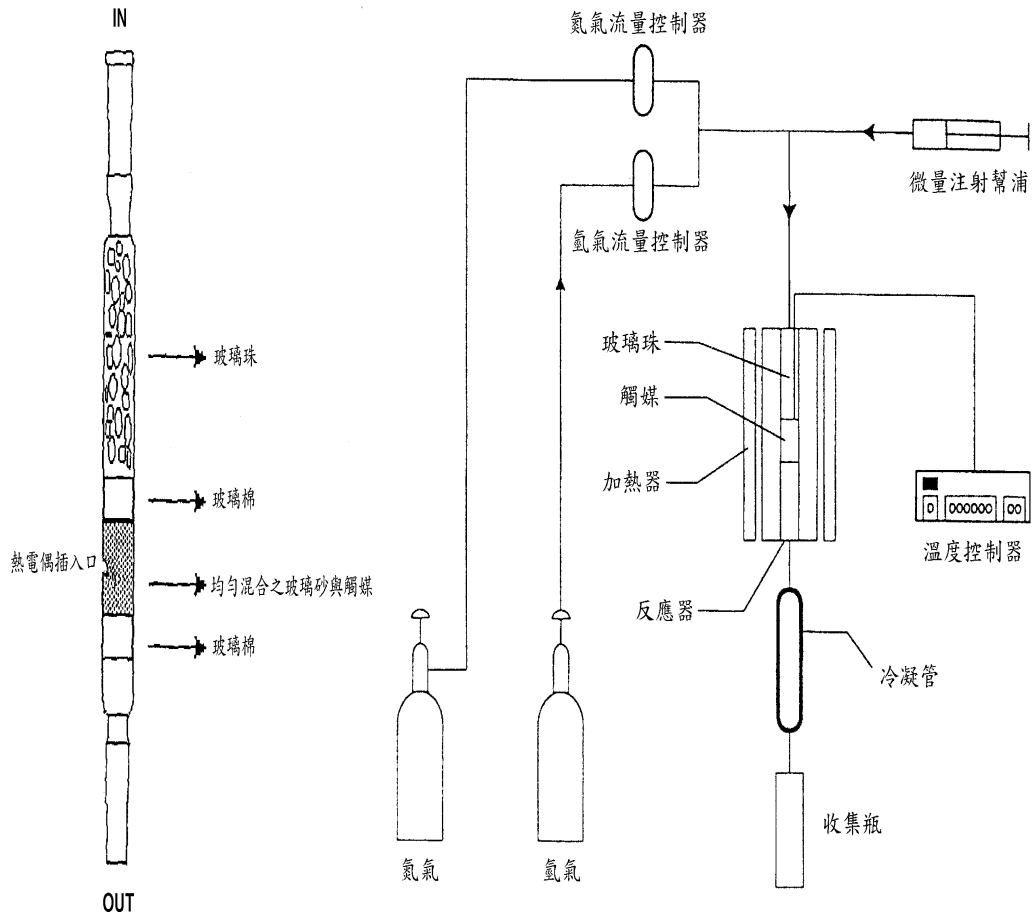


圖 2-6-1 催化反應裝置圖。(a) 反應管裝置圖；(b) 催化反應裝置圖。

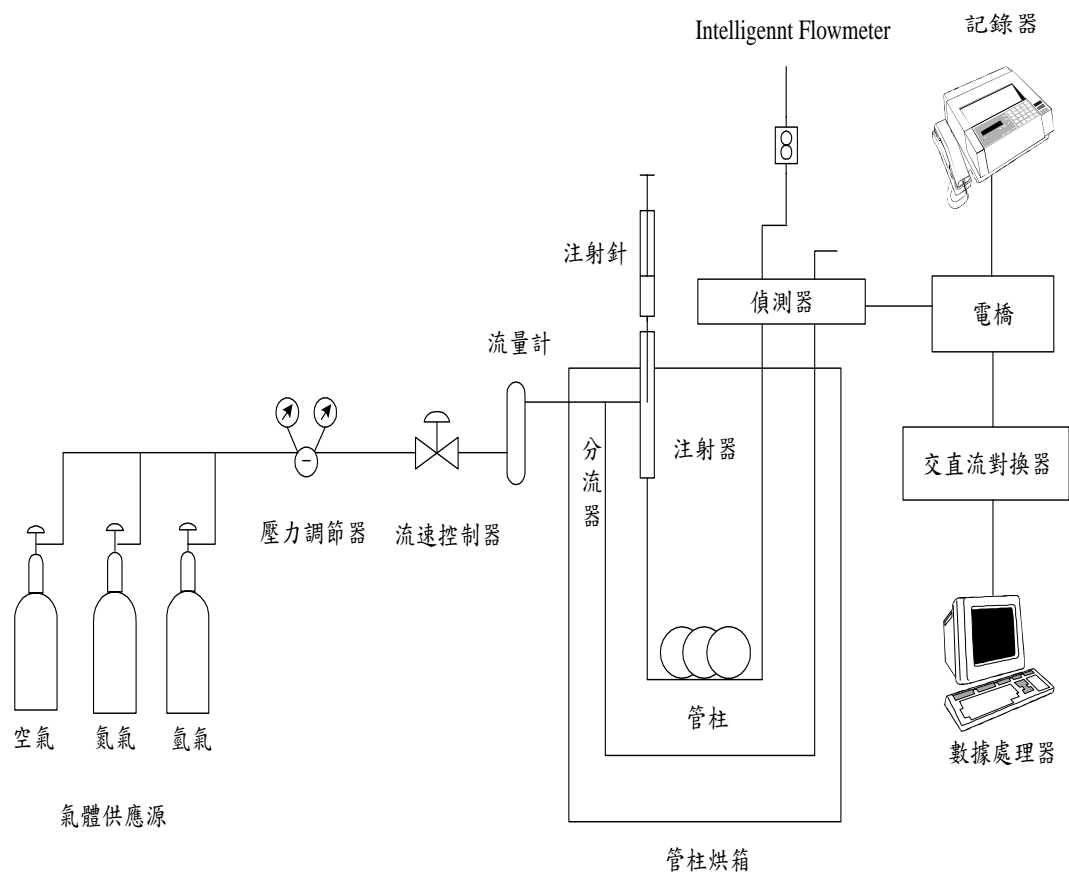


圖 2-6-2 氣相層析儀裝置圖

表 2-1 氣相層析儀分析條件

氣相層析儀型號：HP 6890N	
分離管柱	PONA (Cross-Linked Methyl Silicone , 50 m × 0.2 mm × 0.5 μm)
注射/ 偵測溫度	250/ 280°C
偵測器	FID
載流氣體	氮氣
氣體流速	32 ml/ min
爐體溫度	起始溫度：40°C ( 持平 3 min ) ; 升溫速率：10°C/ min ; 150°C ( 持平 3 min ) ; 升溫速率：20°C/ min ; 最終溫度：180°C ( 持平 3 min )

表 2-2 各種反應物與產物之滯留時間以及 FID 之靈敏度因子

反應物與產物	滯留時間(min) Retention time	相對靈敏度 Sensitivity
Propene	3.0	1.0
Acetone	3.9	0.6
2-Propanol	4.0	0.7
Methyl Isobutyl Ketone	8.4	1.1
Methyl isobutyl carbinol	9.0	0.7
Mesityl oxide	9.7	1.0

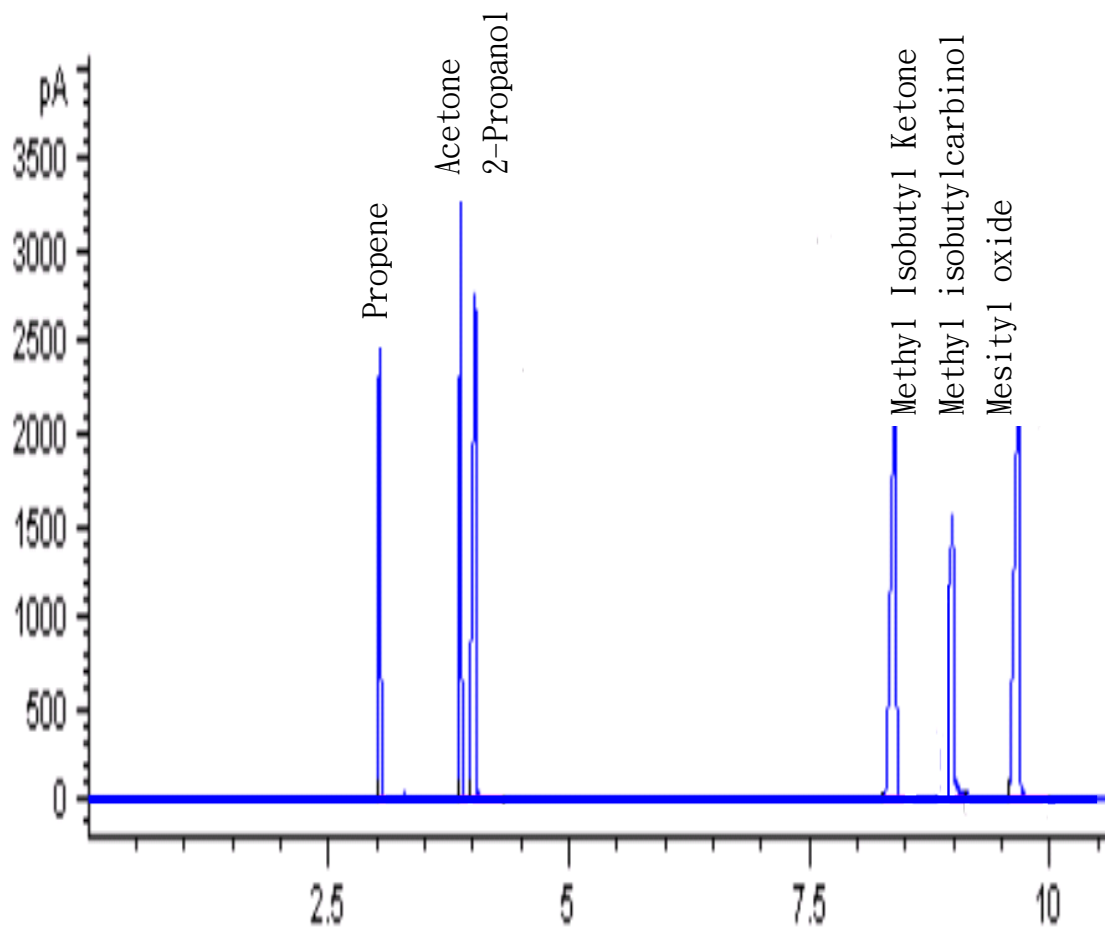


圖 2-6-3 氣相層析儀之 GC 圖譜

## 第三章 結果與討論

### 3.1. 觸媒物理性質

#### 3.1.1. 觸媒晶體之測定結果

利用X射線粉末繞射儀(XRD)探討觸媒的晶體結構。圖3-1-1 呈現煅燒後的 Al-MCM-48 之 XRD 圖譜。顯示皆具有明顯的 MCM-48 之特徵波峰。(211)、(220)代表 MCM-48 的六角形晶格排列的繞射面。MCM-48 之特徵峰(220)、(321)、(400)、(420)、(332)、(422)、(431)-則代表觸媒的立方晶格排列的繞射面，均與文獻報導相互吻合【37】。

圖3-1-1 中顯示 Al-MCM-48(X)系列觸媒，改變 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫耳比值時，特徵波峰強度影響不大，由此顯示 Al-MCM-48 系列觸媒的結構，隨著鋁含量的增加，其晶格尚屬穩定。

圖3-1-2 呈現 ATMS 修飾固體觸媒 Al-MCM-48 上之 XRD 圖譜，顯示將ATMS 修飾於固體觸媒上後，其特徵峰仍然存在，且在結構上仍保有晶格排列的繞射面結構。

根據圖 3-1-1 至圖 3-1-2 計算出兩種系列觸媒的 d 間隔(spacing)以及單位晶格邊長( $a_0$ )，列於表 3-1。結果發現，觸媒隨著 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫耳比值減小，其 d 間隔、單位晶格邊長  $a_0$  跟著變大。



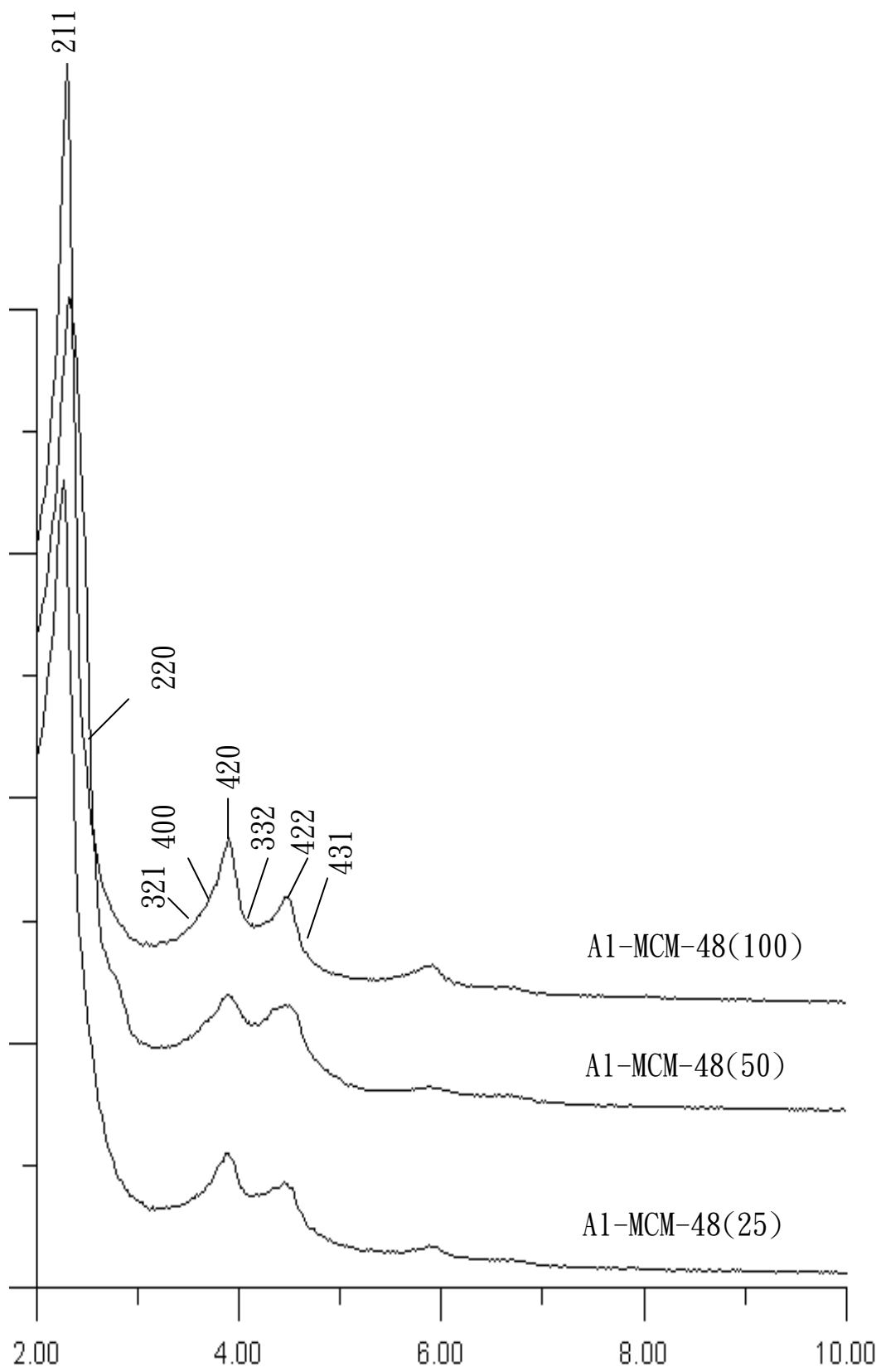


圖3-1-1 Al-MCM-48(X) 鍛燒後的小角度 XDR 圖譜。

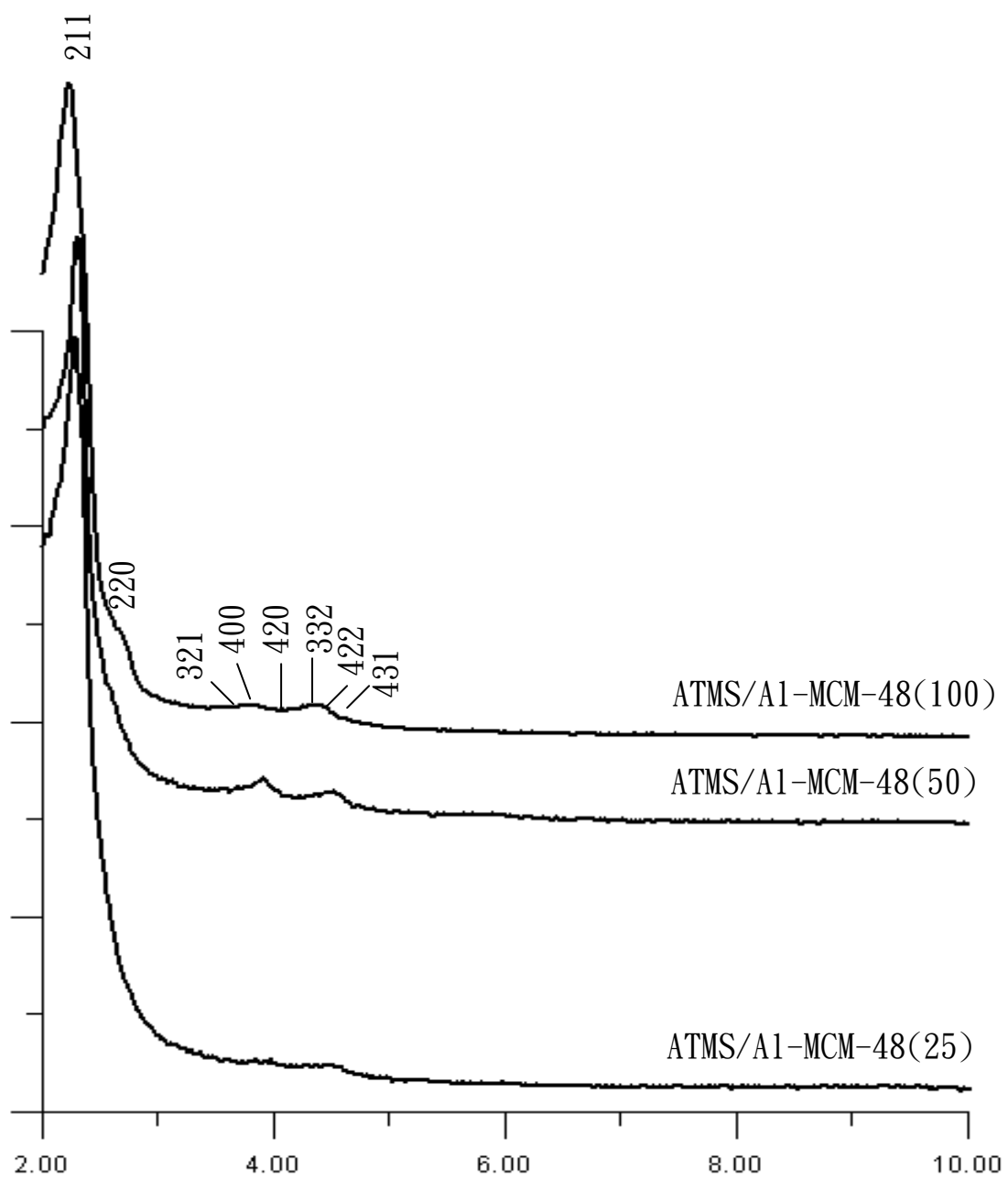


圖3-1-2 ATMS/A1-MCM-48(X) 小角度 XDR 圖譜

表 3-1 各種樣品觸媒之 d 間隔與  $a_0$ ， $\lambda$  為 0.154 nm。

1. 觸媒種類	2. $2\theta$	4. $d_{211}$	6. $a_0$
	3. (degree)	5. (nm)	7. (nm)
8. A1-MCM-48(25)	9. 2.26	10. 3.90	11. 9.55
12. A1-MCM-48(50)	13. 2.28	14. 3.87	15. 9.47
16. A1-MCM-48(100)	17. 2.30	18. 3.84	19. 9.40
20. ATMS/A1-MCM-48(25)	21. 2.02	22. 4.37	23. 10.7
24. ATMS/A1-MCM-48(50)	25. 2.20	26. 4.01	27. 9.82.
28. ATMS/A1-MCM-48(100)	29. 2.22	30. 3.97	31. 9.72

MCM-48 觸媒  $a_0 = d_{211} \sqrt{6}$ 。

### 3.1.2 魔角<sup>27</sup>Al NMR之測定結果

魔角<sup>27</sup>Al-NMR 圖譜可用以分析沸石結構中Al 所處的環境。Al 通常是以四配位(54 ppm)或五配位(38 ppm)的形式鍵結在 MCM-48 的結構中，脫落在結構外的鋁則是以六配位(0 ppm)【38, 39】的形式存在。結構中的鋁以四配位的形式最安定，但在弱鹼/酸的作用下會產生五配位的鋁。五配位的鋁因為不夠安定，所以經過一段時間後會轉變成六配位的形式，使得結構中的鋁逐漸的脫出於結構外，此時觸媒的結構仍能保持完整性不會崩解【40】。

圖3-1-3 呈現 ATMS/Al-MCM-48(X) 的<sup>27</sup>Al-NMR 圖譜，發現Al 只出現在50 ppm 附近，且訊號寬度很窄，這表示在合成後，Al 大部份都是以四配位的形式存在於觸媒的結構中。此外，訊號強度明顯隨Al 含量的減少而下降。

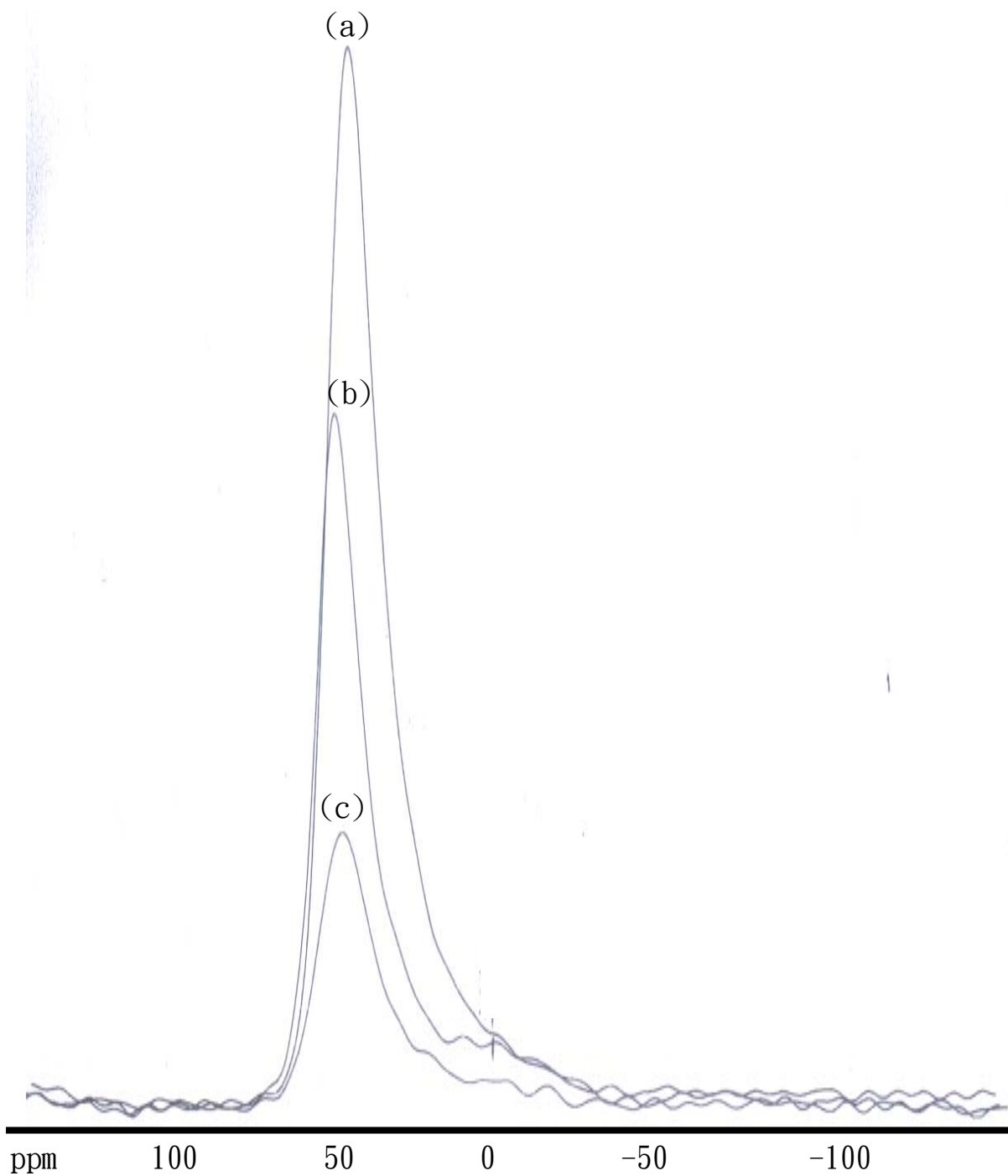


圖 3-1-3 ATMS/A1-MCM-48(X) 的  $^{27}\text{Al}$ -NMR 圖譜

(a) ATMS/A1-MCM-48(25)、(b) ATMS/A1-MCM-48(50)、

(c) ATMS/A1-MCM-48(100)。

### 3.1.3. 觸媒表面積、孔洞分佈及體積之測定結果

由於分子篩 A1-MCM-48 系列具有多孔性，利用氮氣吸附儀之 BET 方法測量表面積。根據文獻的分類【31】，圖3-1-4 呈現第IV類型的吸附-脫附曲線。而由圖3-1-5 ~圖3-1-10 中可以發現 A1-MCM-48(X) 與 ATMS/A1-MCM-48(X) 中孔分子篩亦屬於第IV類型。表 3-2 呈現各種觸媒的表面積、孔洞體積與孔洞直徑。發現 A1-MCM-48(X)經過 ATMS 修飾後，上述性質皆明顯下降。此外觸媒的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫耳比增加時，表面積與孔洞體積亦增加，而孔洞直徑則減少【29】。

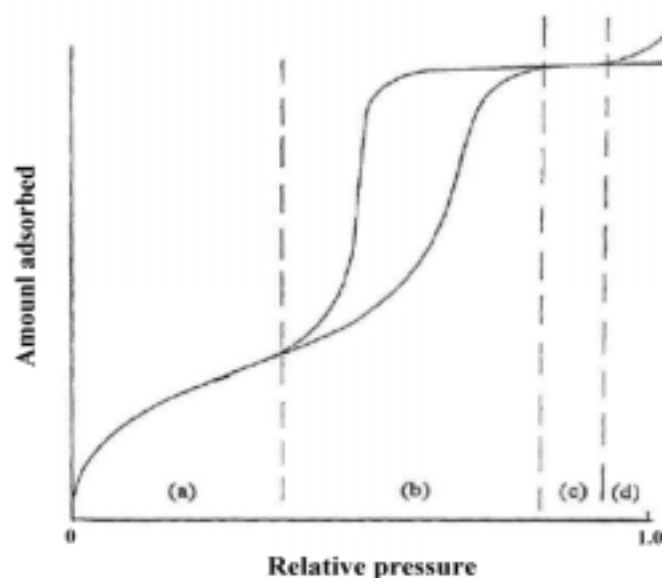


圖3-1-4 典型的孔洞固體吸附、脫附等溫曲線( Type IV )【31】

表3-2 觸媒之鋁含量、表面積及孔洞大小。

觸媒種類	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (in gel)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP-AES)	表面積 ( m <sup>2</sup> /g )	孔洞體積 (cm <sup>3</sup> /g)	孔洞直徑 (nm)
Al-MCM48(25)	25	---	753.2	1.22	5.25
Al-MCM48(50)	50	---	889.6	1.26	4.60
Al-MCM48(100)	100	---	907.6	1.29	4.26
ATMS/Al-MCM48(25)	25	25.4	277.3	0.34	4.83
ATMS/Al-MCM48(50)	50	50.9	423.4	0.36	4.06
ATMS/Al-MCM48(100)	100	82.9	493.6	0.45	3.62

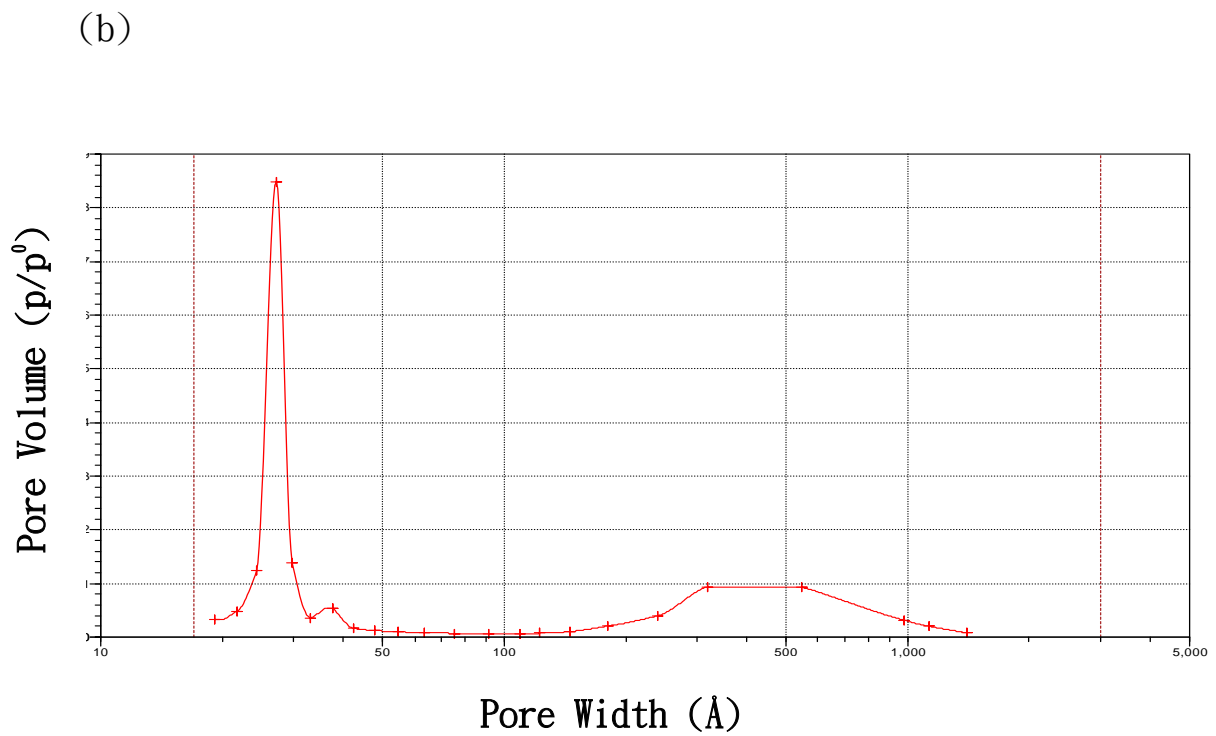
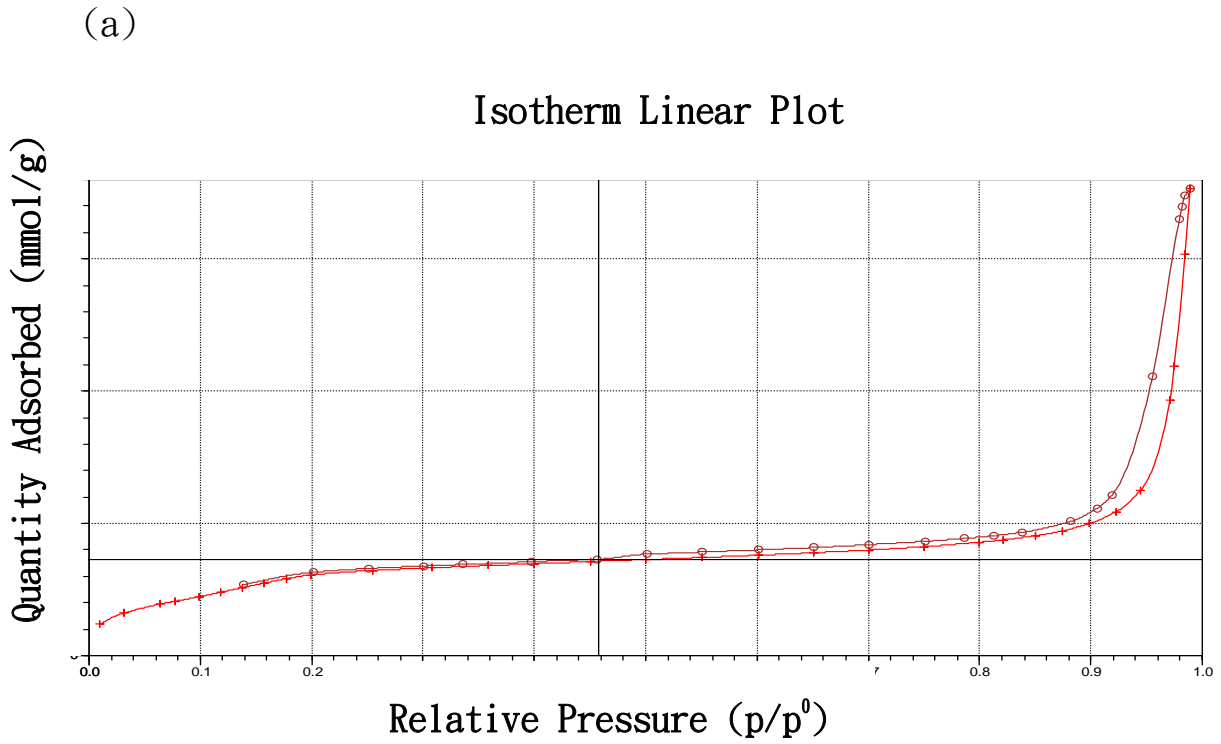


圖 3-1-5 Al-MCM-48(25)觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；(b)孔徑直徑分佈圖



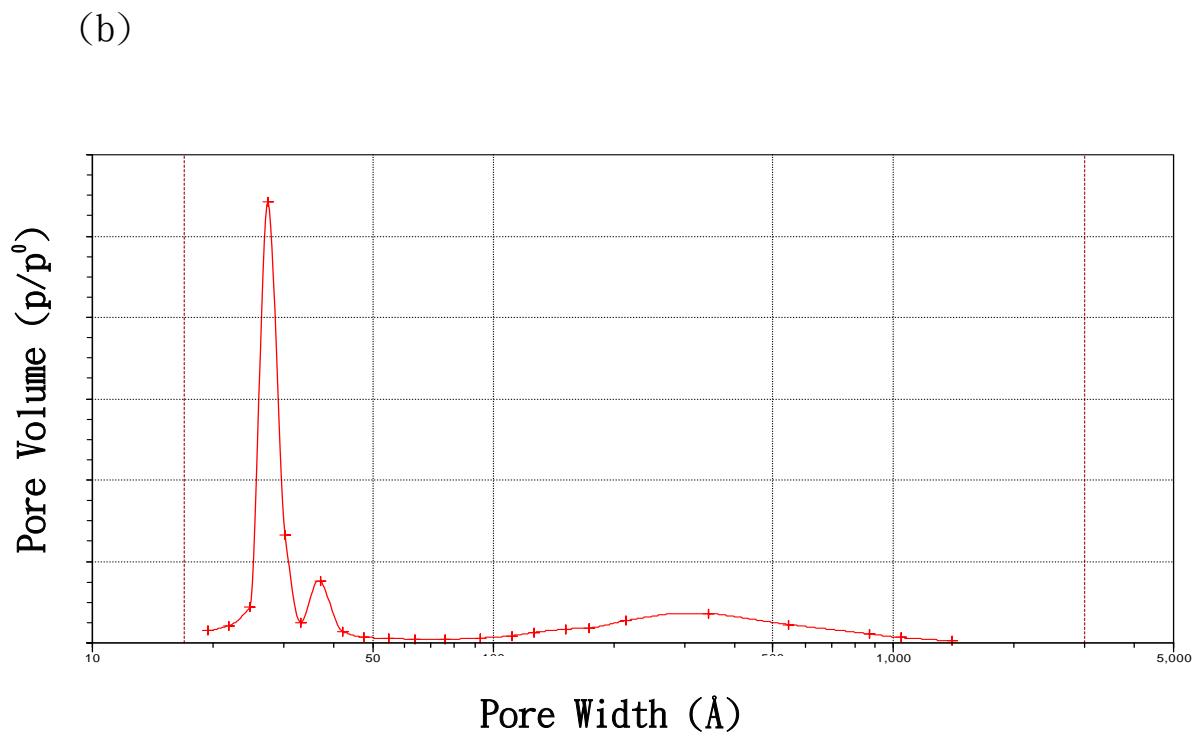
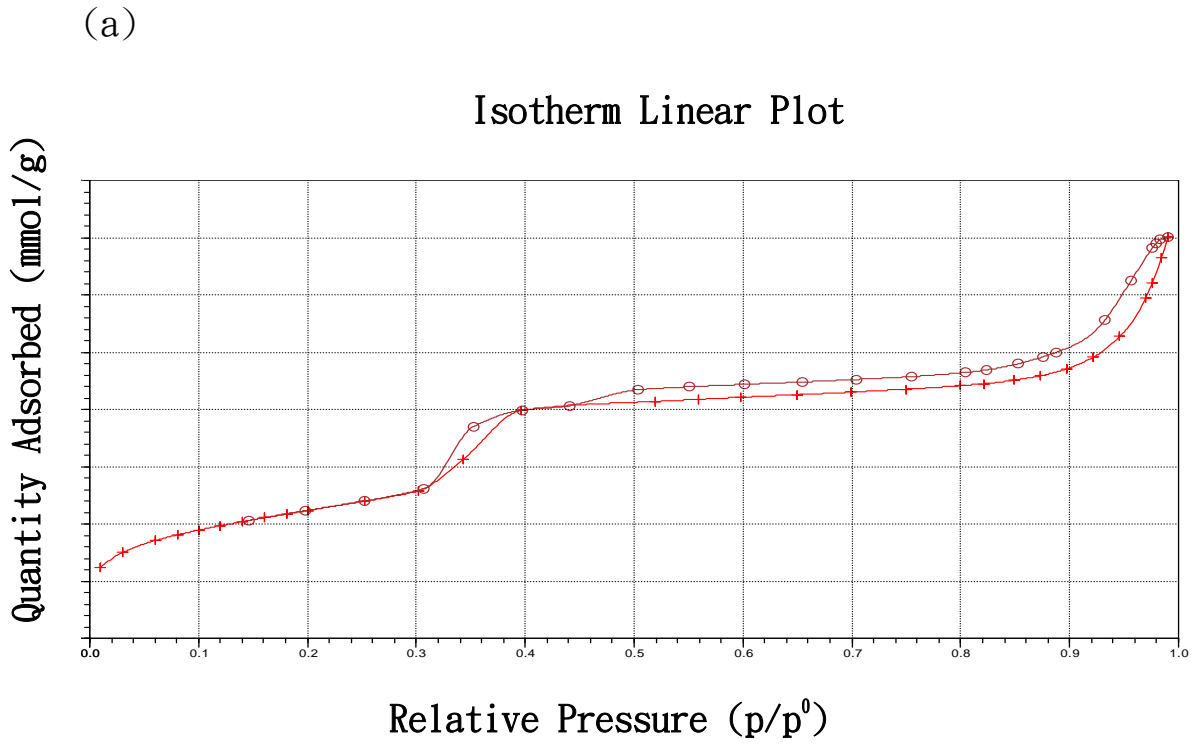


圖 3-1-6 Al-MCM-48(50)觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；(b)孔徑直徑分佈圖

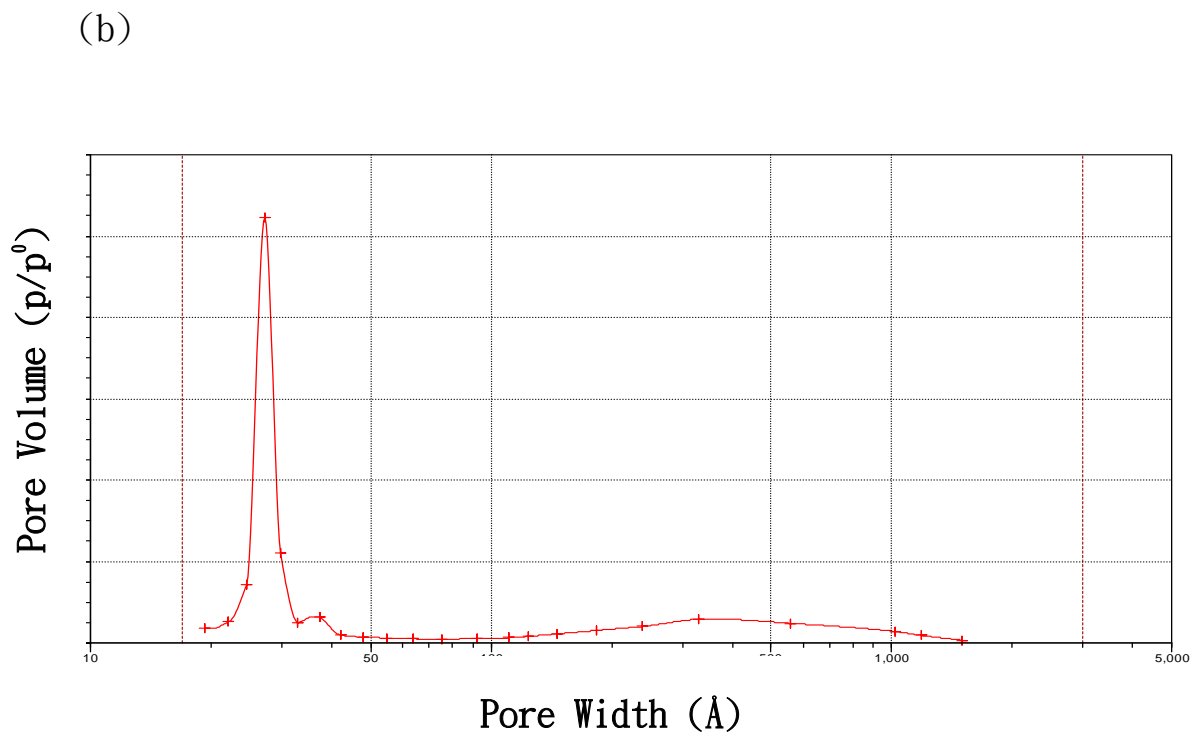
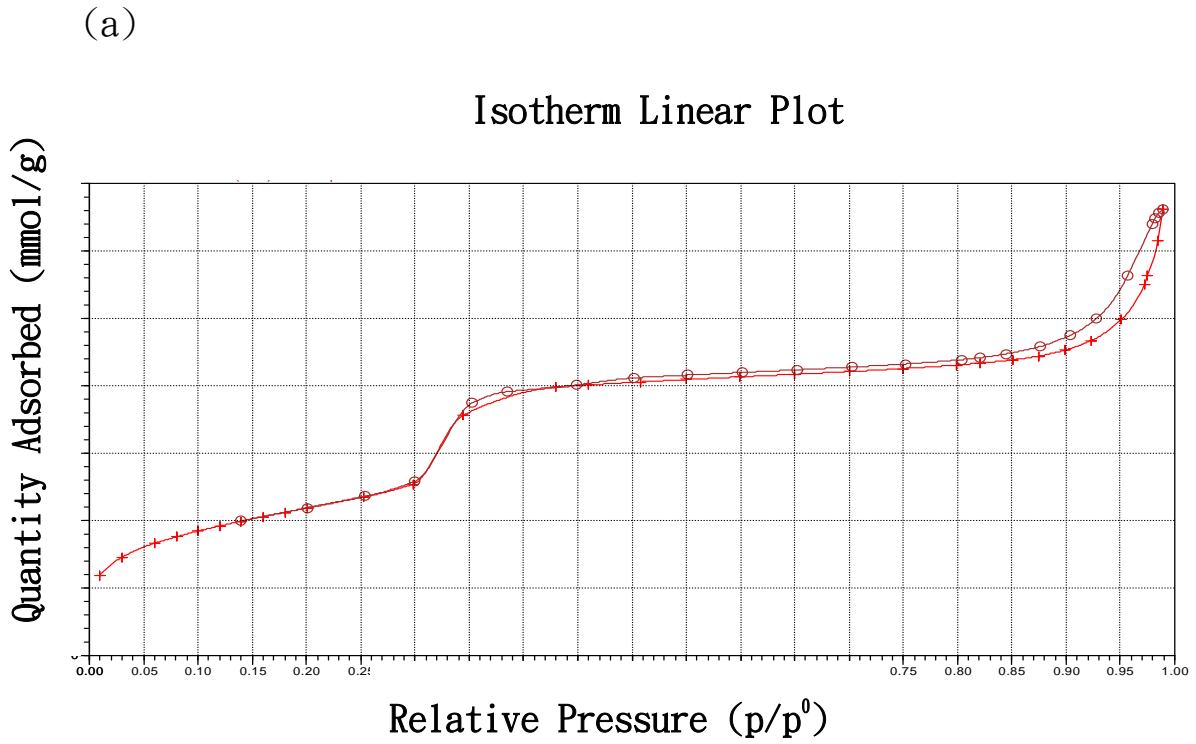


圖 3-1-7 Al-MCM-48(100)觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；(b)孔徑直徑分佈圖

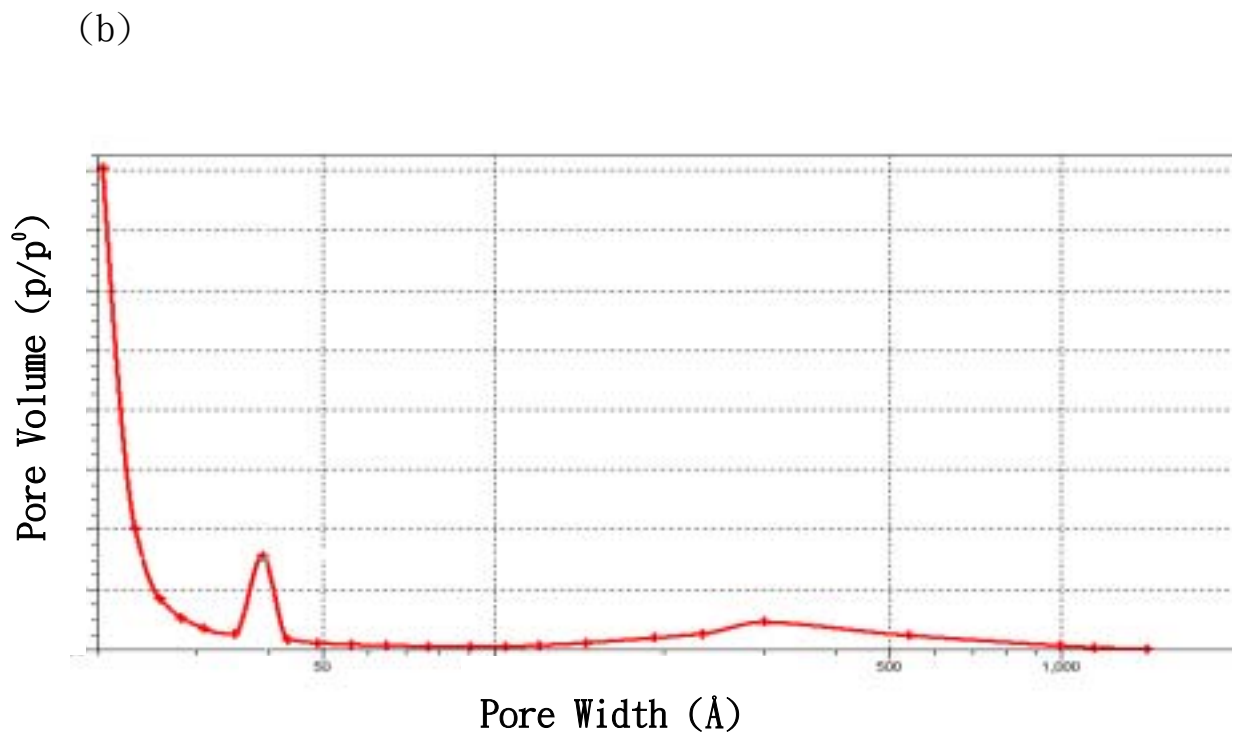
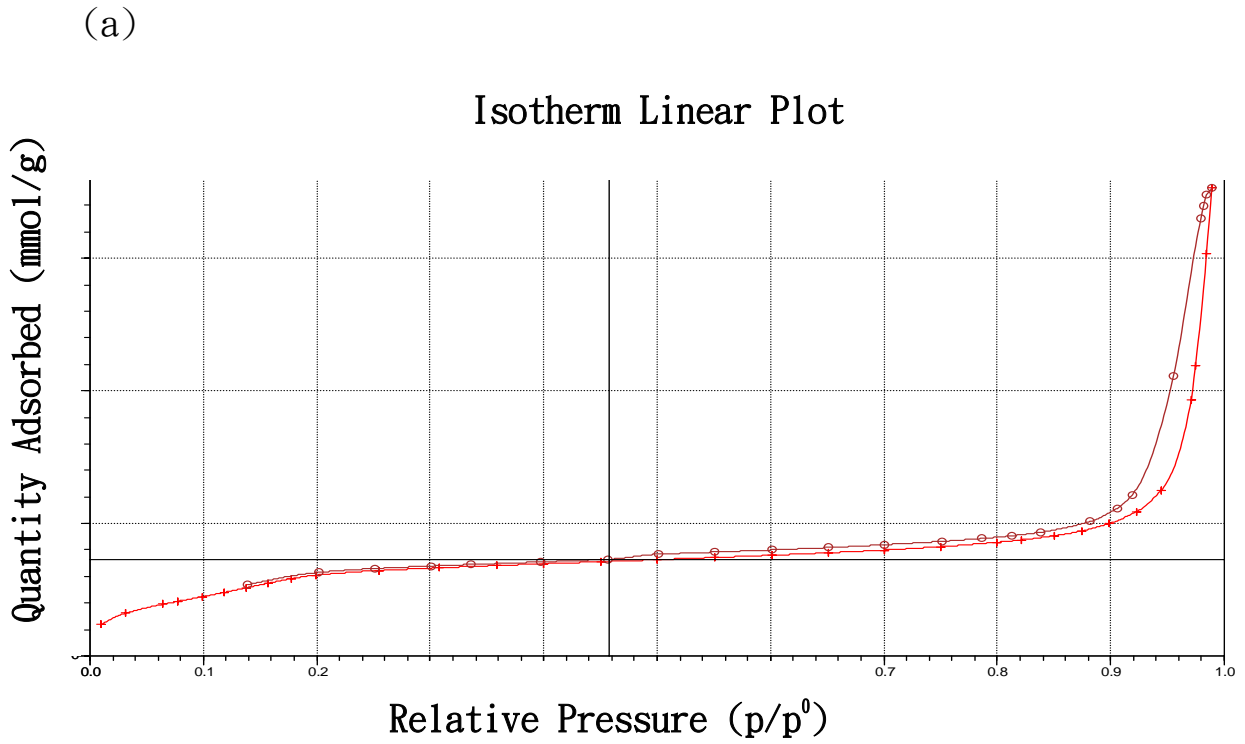


圖 3-1-8 ATMS/A1-MCM-48(25)觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；(b)

孔徑直徑分佈圖

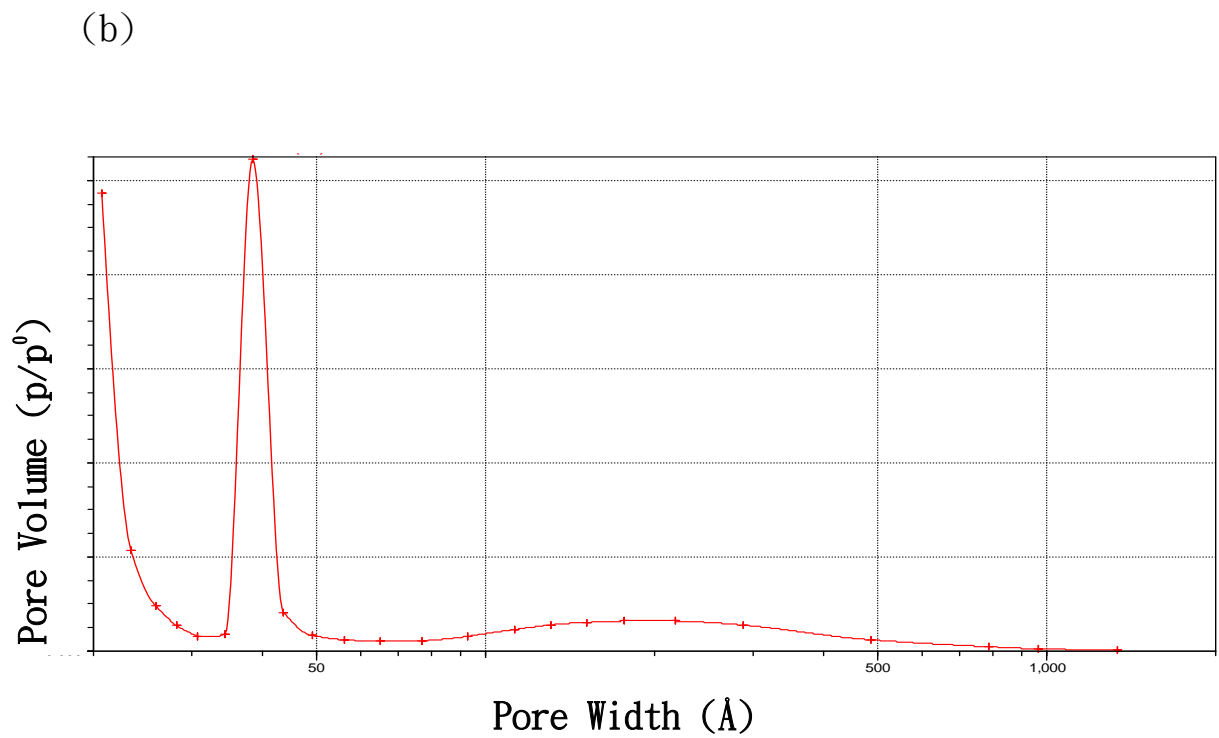
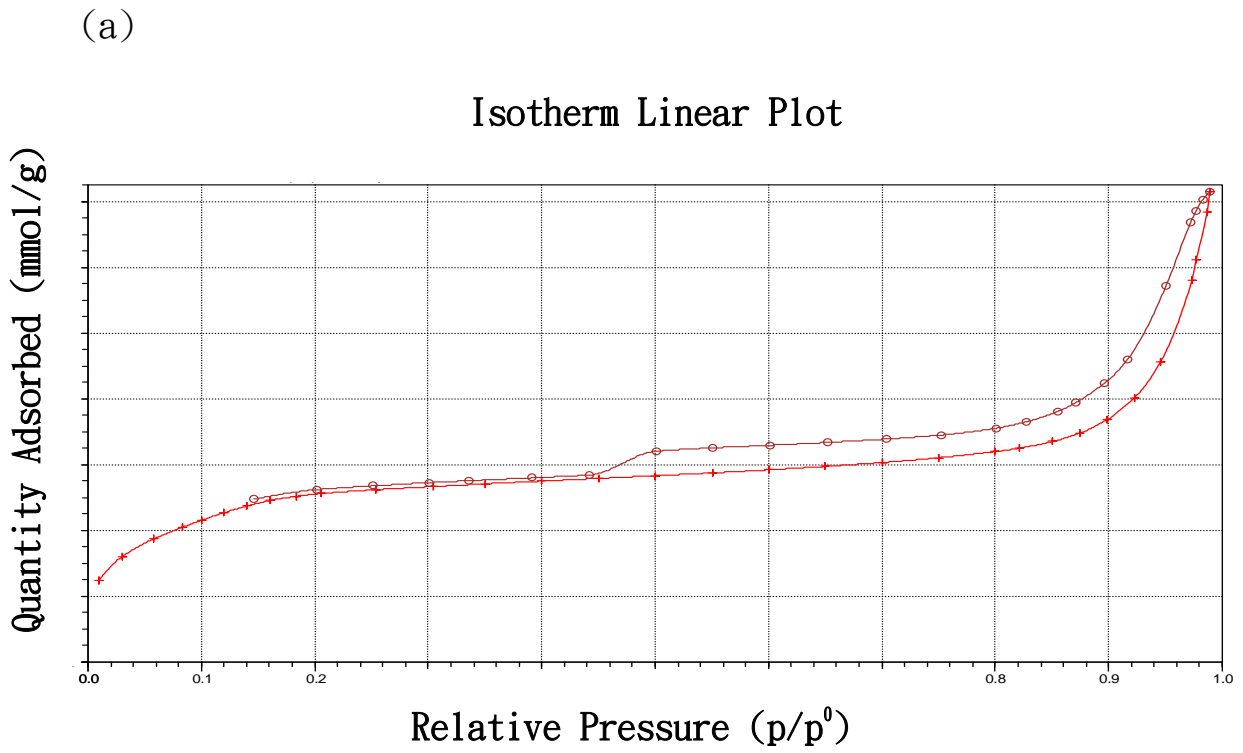


圖 3-1-9 ATMS/A1-MCM-48(50)觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；(b)

孔徑直徑分佈圖

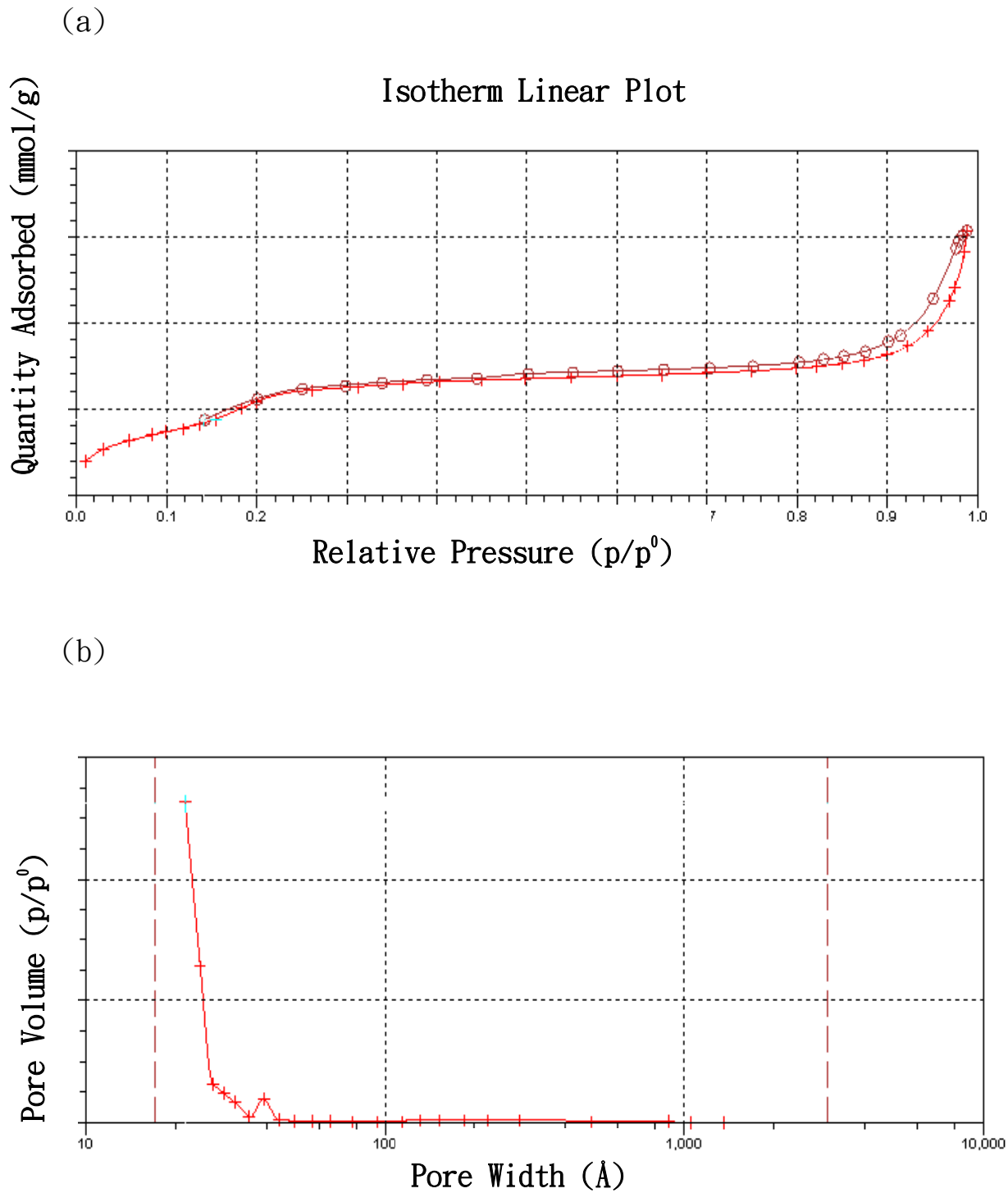


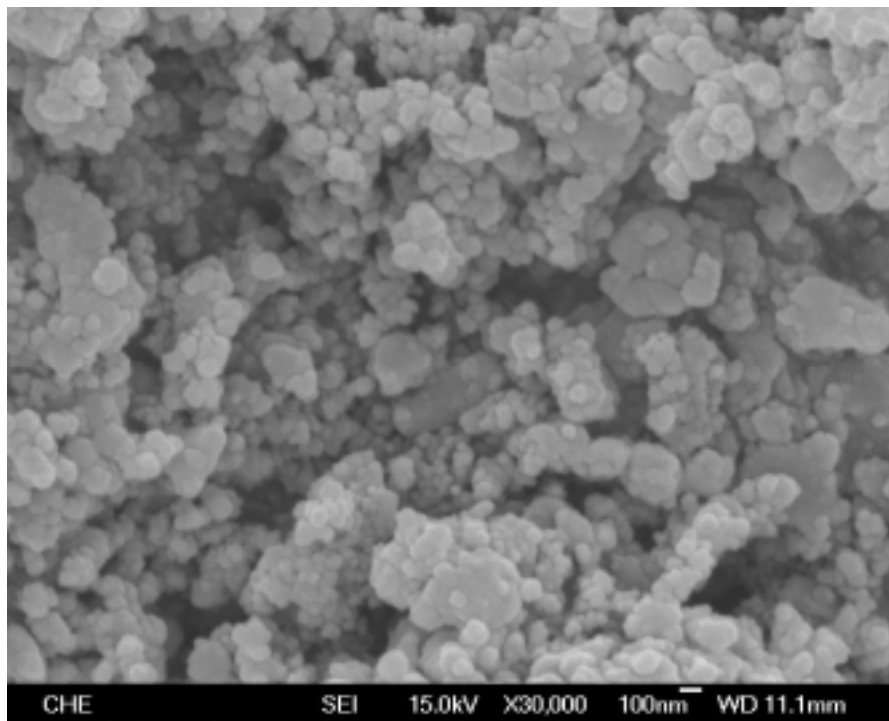
圖 3-1-10 ATMS/A1-MCM-48(100)觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線；

(b)孔徑直徑分佈圖

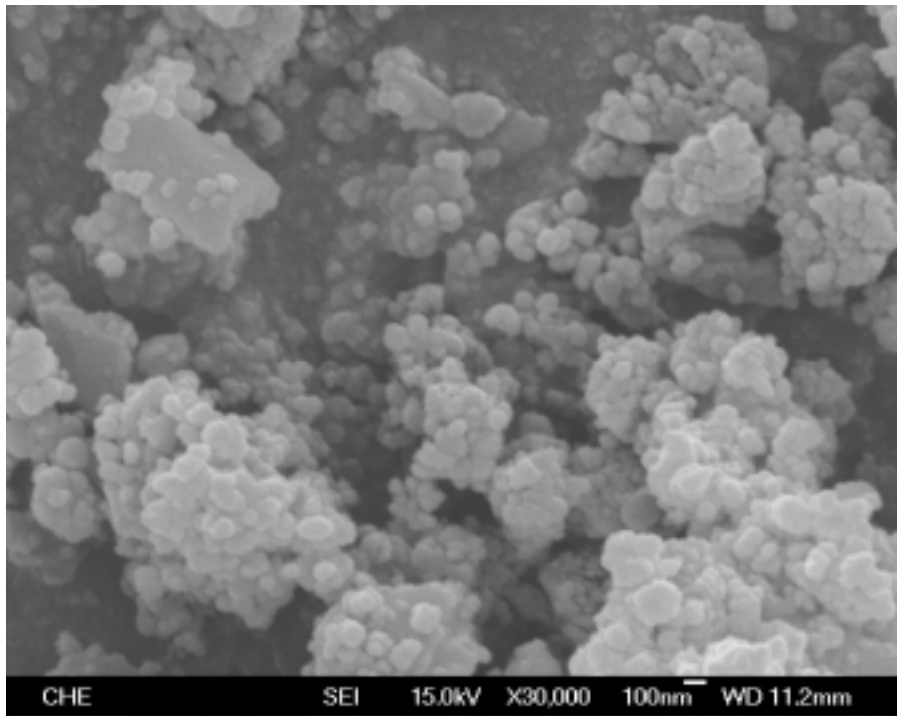
#### 3.1.4. 掃描式電子顯微鏡 (SEM) 之分析結果

利用 SEM 觀察 ATMS/A1-MCM-48(X) 之表面結構，如圖 3-1-11 所示。發現其結晶形狀為顆粒狀(cubic phase)，此與文獻所報導相互吻合【40】。此外，當改變矽鋁莫耳比時，其外觀變化不顯著。

(a)



(b)



(c)

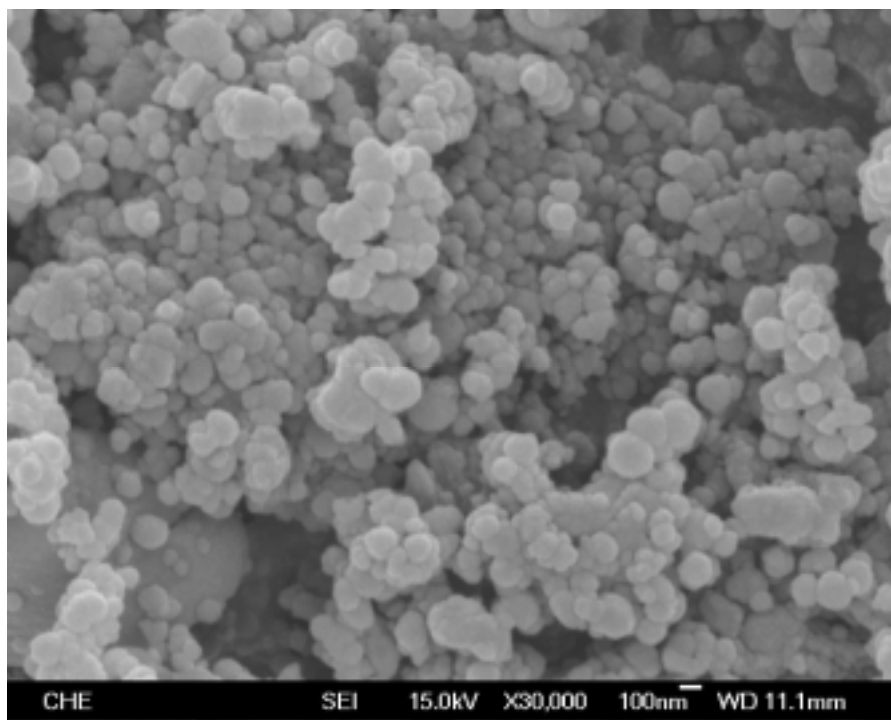


圖 3-1-11 ATMS/A1-MCM-48(X) 之 SEM 圖

(a)  $X=(25)$ 、(b) $X=(50)$ 、(c) $X=(100)$

### 3.1.5 穿透式電子顯微鏡(TEM)

經由電子顯微鏡做繞射測定，得知觸媒皆呈現規則排列。在圖 3-1-12 至圖 3-1-14 中發現 ATMS/Al-MCM-48(100) 的結構比 ATMS/Al-MCM-48(25) 的結構較完整且排列較明顯，這是因為鋁的存在會造成觸媒結構性較差，這與 XRD 晶體測定的結果一致。

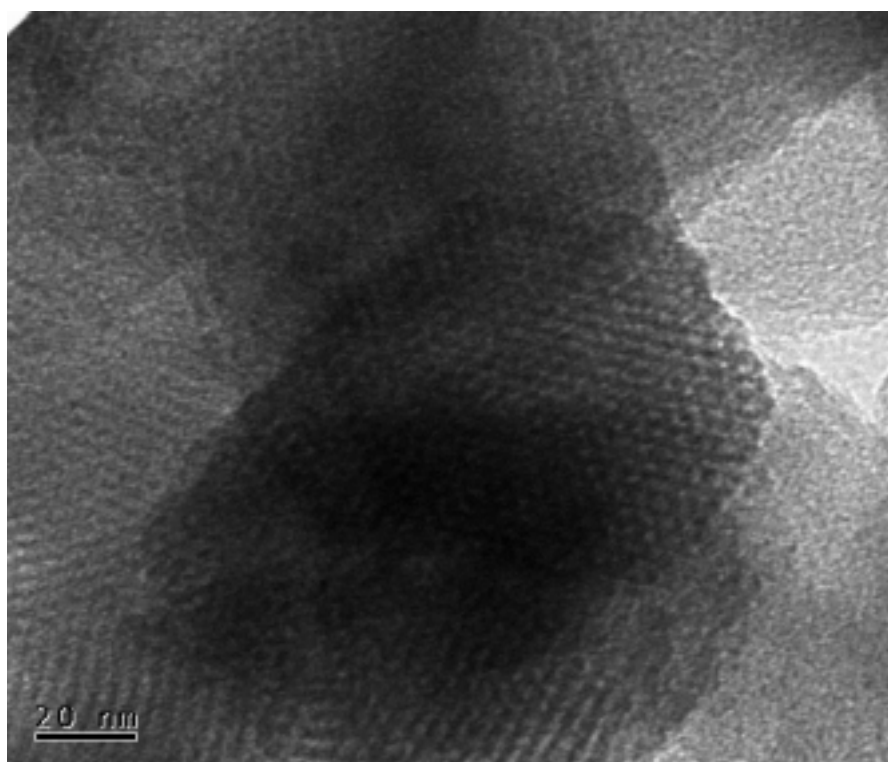


圖 3-1-12 ATMS/Al-MCM-48(25)之 TEM 圖



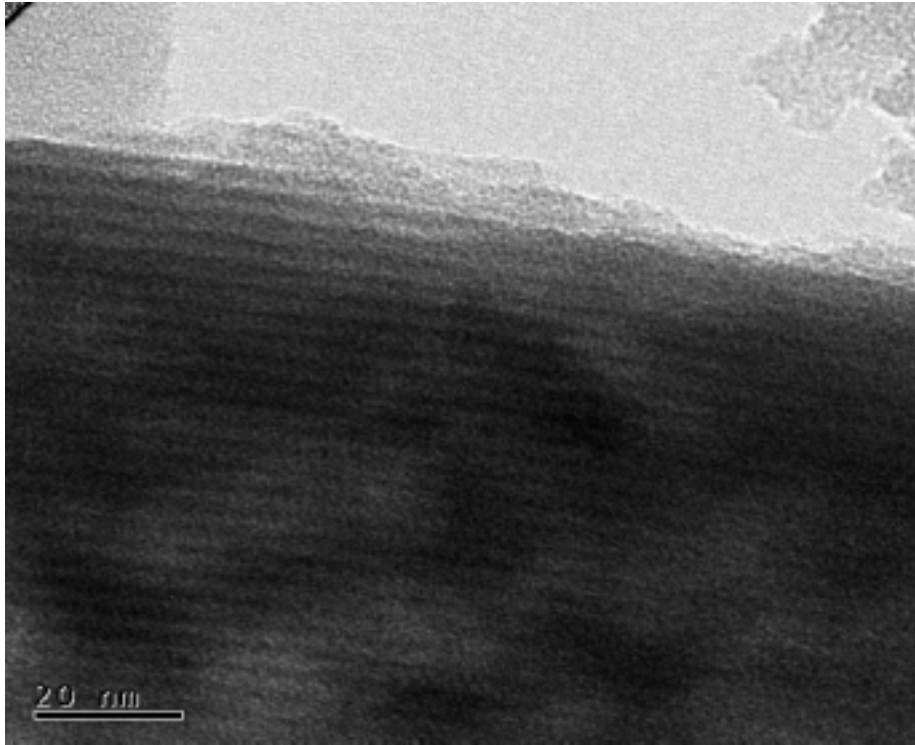


圖 3-1-13 ATMS/Al-MCM-48(50)之 TEM 圖

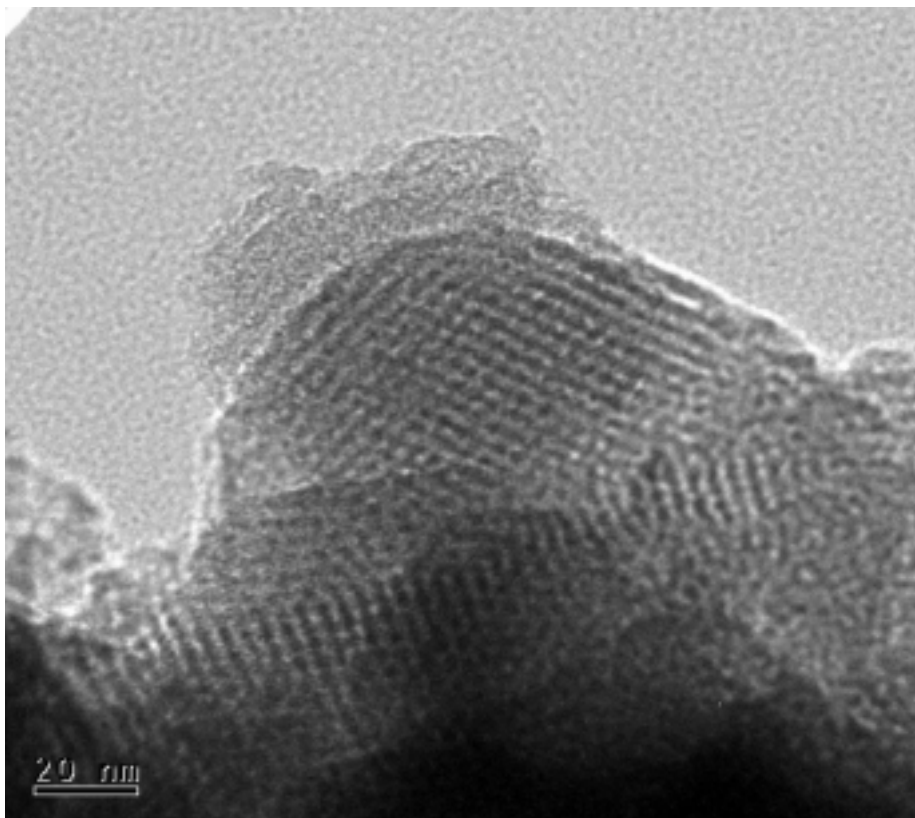


圖 3-1-14 ATMS/Al-MCM-48(100)之 TEM 圖

### 3.1.6. 熱穩定性之測定結果

觸媒之熱穩定性關係到反應之狀態，一般常用於研究材料之耐熱程度的方法為熱重分析(TGA)。本研究使用 TG/DTA 測定 A1-MCM-48(X)的樣品，圖 3-1-15 為 A1-MCM-48(25) 之 TG/DTA 圖譜，由圖中可看到溫度在 600°C ~ 982°C 間有一明顯的放熱峰，此部份應為 MCM 結構因溫度過高而使結構開始崩解，並導致重量散失剩下約為 91.5%，而圖 3-1-16 與圖 3-1-17 分別為 A1-MCM-48(50) 與 A1-MCM-48(100) 之 TG/DTA 圖譜。圖 3-1-18 ~ 圖 3-1-20 分別為不同矽鋁比的觸媒 ATMS /A1-MCM-48(25) ~ ATMS/A1-MCM-48(100) 之 TG/DTA 圖譜。圖 3-1-18 呈現 ATMS/A1-MCM-48(25) 之 TG/DTA 圖譜中，隨著溫度的增加，在第一段水平線上取點可以看到溫度由 80°C ~ 327°C 有一個放熱峰，而觸媒重量散失剩下約為 86.2%，此部分推斷應為水份之散失；第二段水平線上取點可看到溫度由 327°C ~ 624°C 有另一放熱峰，重量散失剩下約為 77.4%，此部分應為有機官能基團(ATMS)在此溫度下逐漸分解而導致重量散失。由圖 3-1-18 ~ 圖 3-1-20 可以看到 ATMS/A1-MCM-48(X)最後重量散失剩下約為 76.7%，由此可得知均有不錯的熱穩定性。

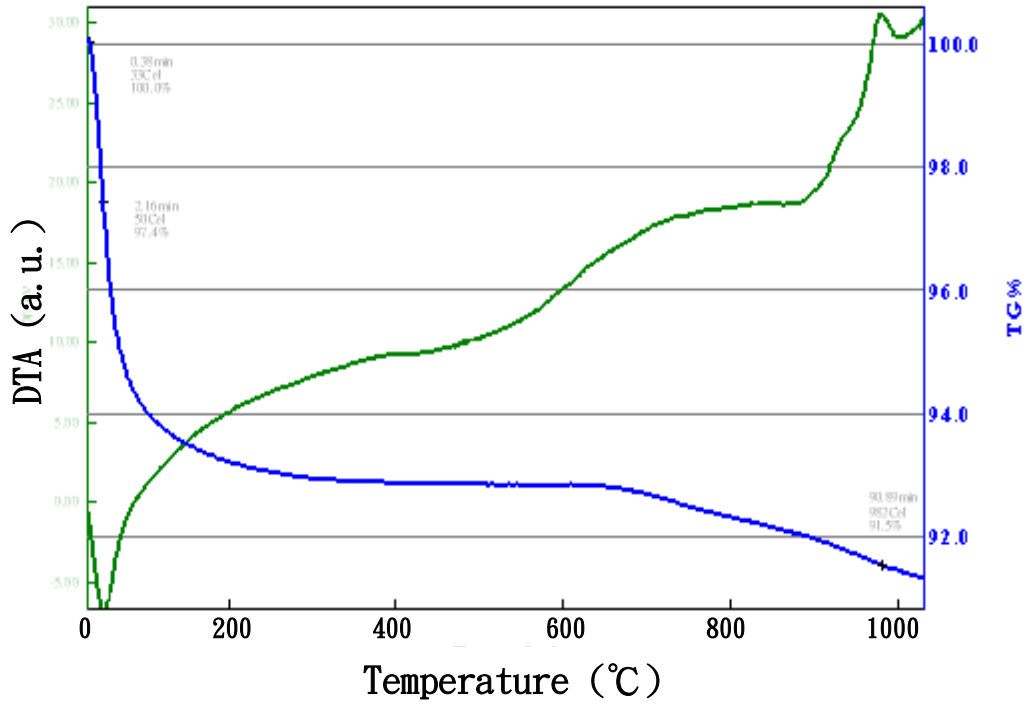


圖 3-1-15 Al-MCM-48(25) 之 TG/DTA 圖譜

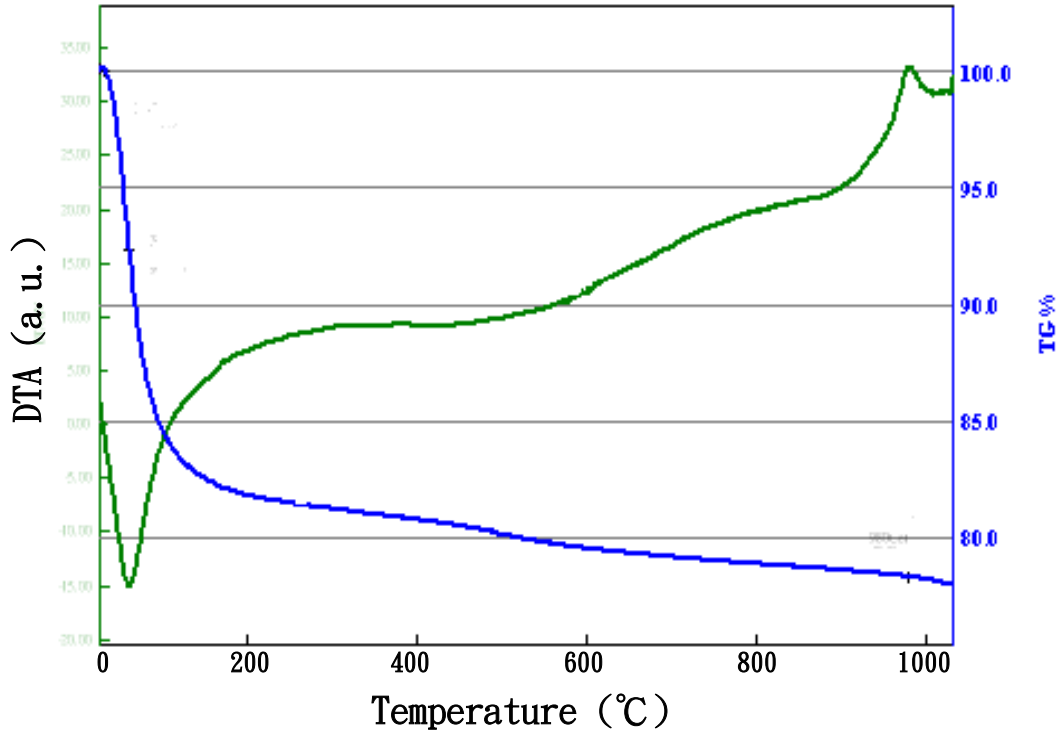


圖 3-1-16 Al-MCM-48(50) 之 TG/DTA 圖譜。

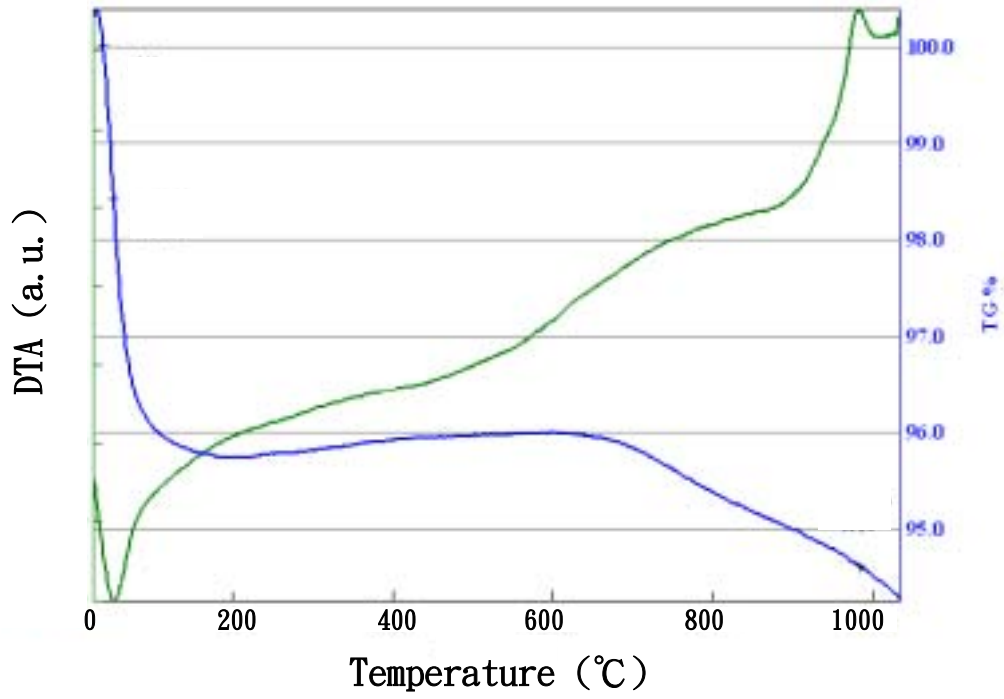


圖 3-1-17 A1-MCM-48(100) 之 TG/DTA 圖譜

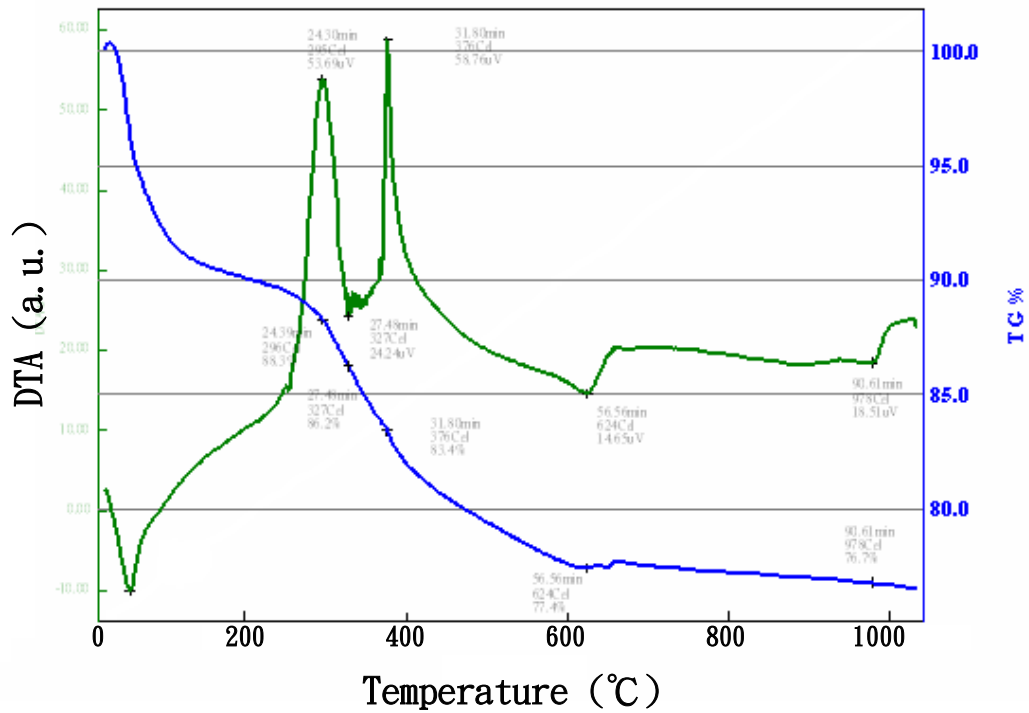


圖 3-1-18 ATMS/A1-MCM-48(25) 之 TG/DTA 圖譜。

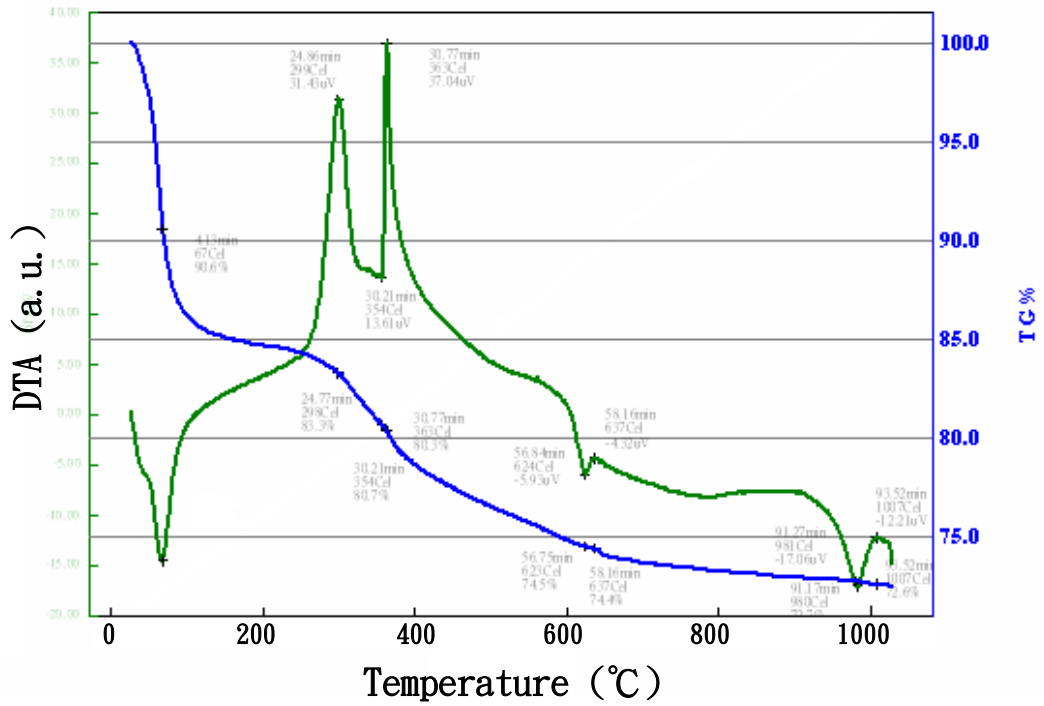


圖 3-1-19 ATMS/A1-MCM-48(50) 之 TG/DTA 圖譜。

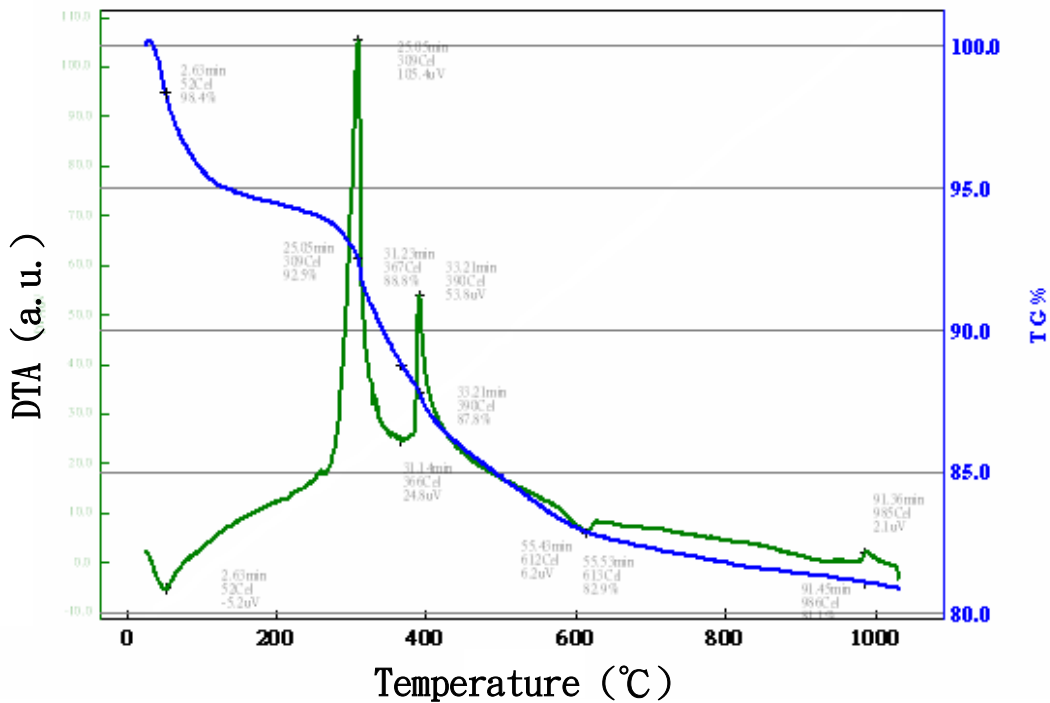


圖 3-1-20 ATMS/A1-MCM-48(100) 之 TG/DTA 圖譜。

### 3.1.7. CO<sub>2</sub>與 NH<sub>3</sub>之溫度程控脫附 (TPD) 結果

觸媒酸鹼性質的測定包括酸鹼量與酸鹼強度，鹼強度是指固體表面吸付電中性酸變成共軛酸的能力，亦即具有提供電子對的能力；酸強度是指固體表面吸付電中性鹼變成共軛鹼的能力，亦即具有接受電子對的能力。酸鹼量表示單位重量或表面積的固體酸或鹼所擁有的酸鹼性數目或毫莫耳數。圖 3-1-21 為 MgO (鹼量標準品，吸附 CO<sub>2</sub> 氣體)、HZSM-5(51)(酸量標準品，吸附 NH<sub>3</sub> 氣體)與未吸附酸鹼性氣體之空白測試 TPD 圖譜，而圖 3-1-1-22~圖 3-1-23 分別為 A1-MCM-48(X) 之 TPD-NH<sub>3</sub> 與 TPD-CO<sub>2</sub> 圖譜。圖 3-1-24 是 ATMS/A1-MCM-48(X) 之 TPD-NH<sub>3</sub> 圖譜，氨氣(NH<sub>3</sub>)是鹼性氣體，可以吸附於觸媒的酸性點，所以可用以定性和定量的固體酸觸媒；圖 3-1-25 是 ATMS/A1-MCM-48(X) 之 TPD-CO<sub>2</sub> 圖譜，二氧化碳(CO<sub>2</sub>)是酸性氣體，可以吸付於觸媒的鹼性點上，故常被用以定性和定量固體鹼觸媒，圖譜積分面積與觸媒鹼量成正比。圖 3-1-21 中氧化鎂在溫度達 500°C 時仍有二氧化碳脫附，顯示其鹼性強度頗高，在文獻【42】中也有相關的報導。ATMS/A1-MCM48(X)由於載體部分 Al 金屬本身還有未配位之軌域，因此提供了酸性點的位置【41】，而 ATMS 具有 NH<sub>3</sub>官能基團，因此可以提供鹼性點位置，因而具有酸鹼性質。利用程式升溫將原本吸附在觸媒表面之氨氣脫附出來，通常 NH<sub>3</sub>在越高的溫度脫附，代表被吸附的

氮與觸媒表面之鍵結越強。隨著溫度上升而從觸媒表面脫附的氮，由偵測器記錄其脫附量，並以脫附量對溫度作圖，可由作圖結果知道觸媒表面上的酸強度之分佈與觸媒所具備的總酸量。根據氮之脫附溫度可分為三個範圍：150~250°C（弱酸）、250~350°C（中酸）、350~450°C（強酸）【41】。本論文使用之觸媒之氮脫附程控溫度為 110°C~500°C，維持在 500°C 後不在繼續升溫的原因在於防止 ATMS 官能團的分解，根據圖 3-1-24，獲知主要擁有中弱酸。圖 3-1-25 探討觸媒之 TPD-CO<sub>2</sub> 圖譜，其鹼量的大小與合成的 ATMS 量多寡有關，又因為添加之 ATMS 量相同，所以其所測之鹼量大小相近。

表 3-3 各種觸媒之酸、鹼量

32. 觸媒名稱	33. 酸量(mmol/g)	34. 鹼量(mmol/g)
35. Al-MCM-48(25)	36. 0.42	37. 0.32
38. Al-MCM-48(50)	39. 0.26	40. 0.11
41. Al-MCM-48(100)	42. 0.24	43. 0.08
44. ATMS/Al-MCM-48(25)	45. 0.45	46. 1.30
47. ATMS/Al-MCM-48(50)	48. 0.27	49. 1.09
50. ATMS/Al-MCM-48(100)	51. 0.26	52. 1.09
53. HZSM-5(51) <sup>a</sup>	54. 0.97	55. ---
56. MgO <sup>b</sup>	57. ---	58. 0.39

a: 【41】 b: 【42】

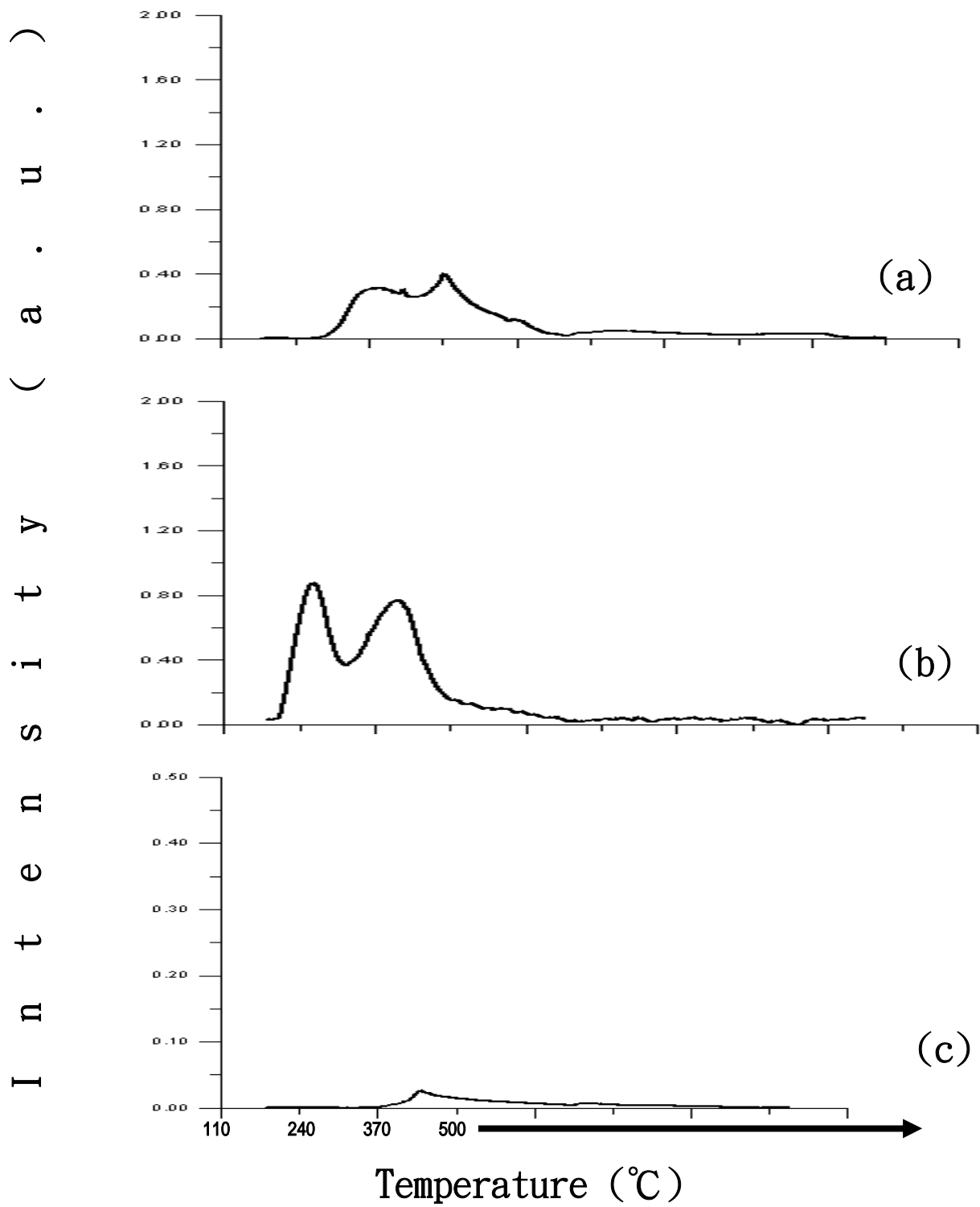


圖 3-1-21 MgO (a) ; HZSM-5 (b) ; Al-MCM-48(100)-空白(C) 之 TPD 圖譜。



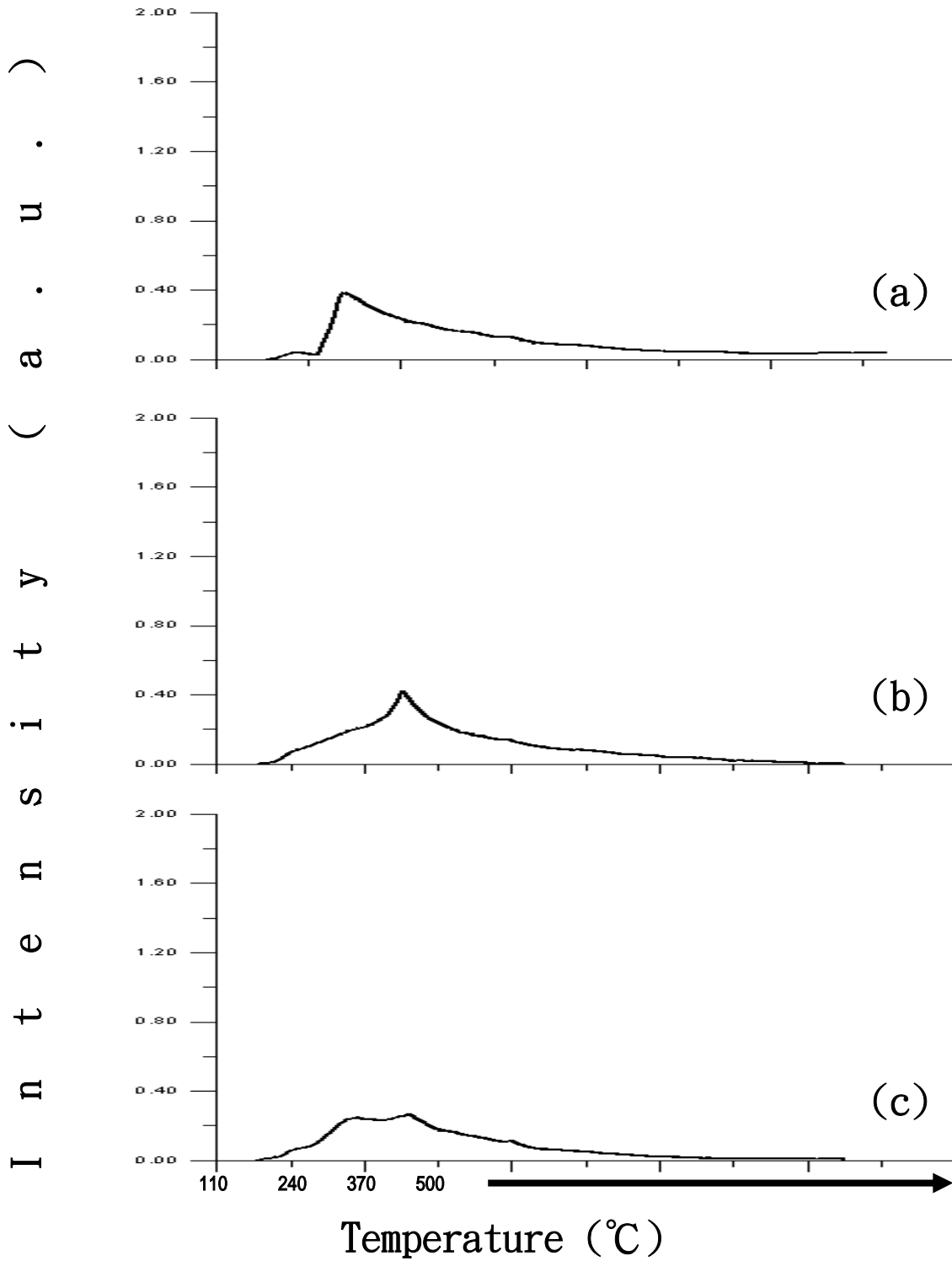


圖 3-1-22 A1-MCM-48(X) 之 TPD-NH<sub>3</sub> 圖譜。X=25 (a) ; X=50 (b) ;  
X=100 (c)。

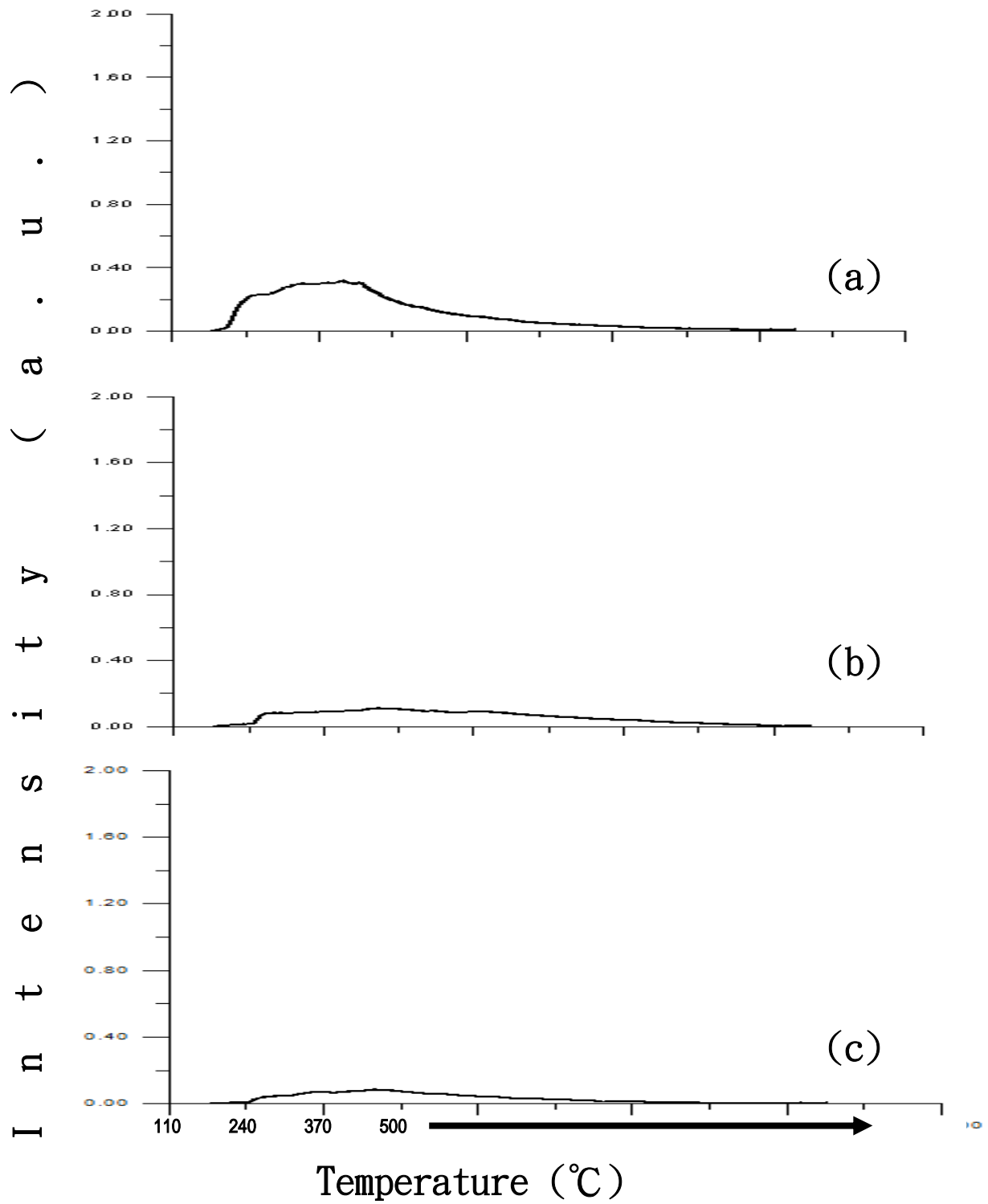


圖 3-1-23 Al-MCM-48(X) 之 TPD-CO<sub>2</sub> 圖譜。X=25 (a) ; X=50 (b) ;  
X=100 (c)。

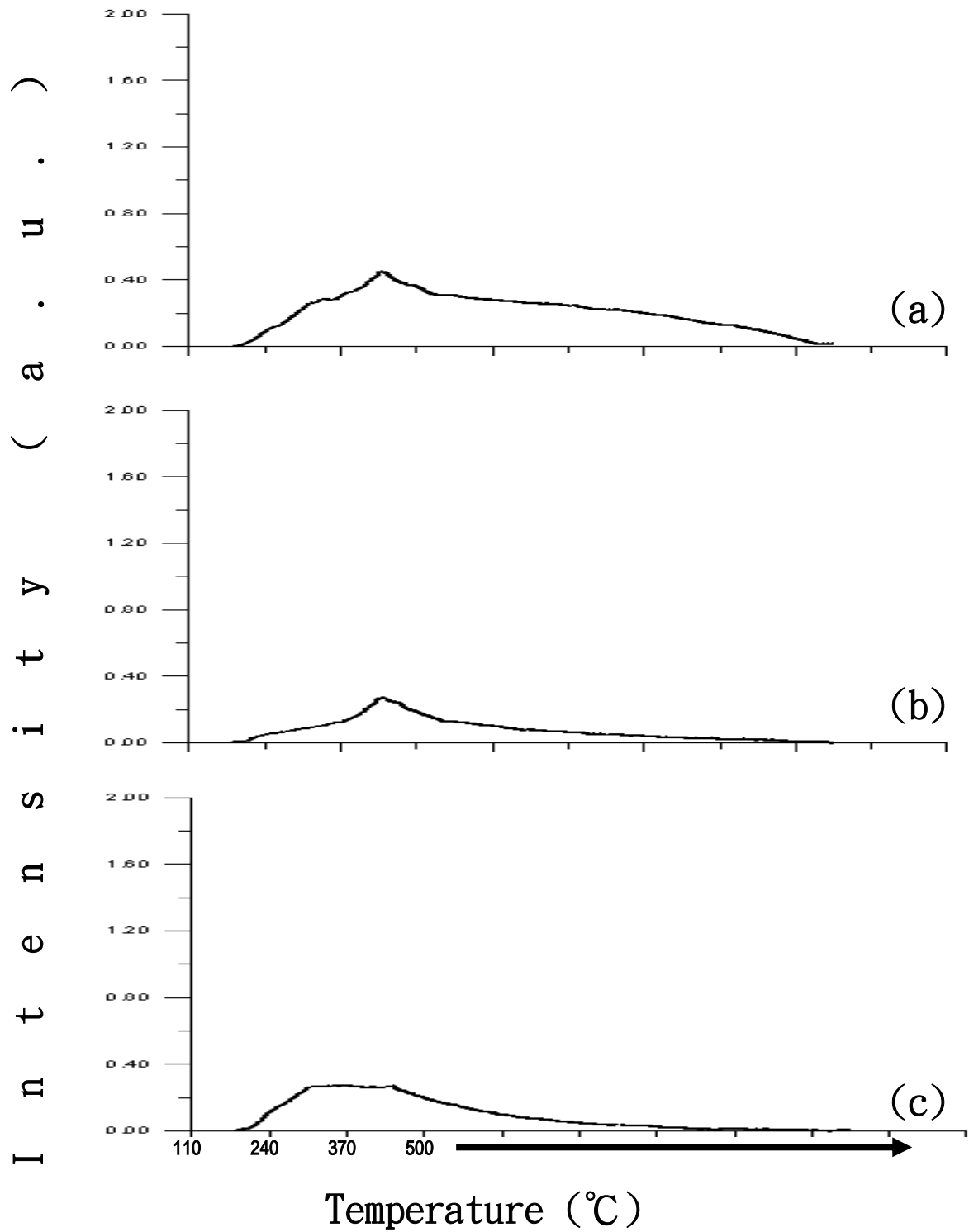


圖 3-1-24 ATMS/A1-MCM-48(X) 之 TPD-NH<sub>3</sub> 圖譜。X=25 (a) ; X=50 (b) ; X=100 (c)。

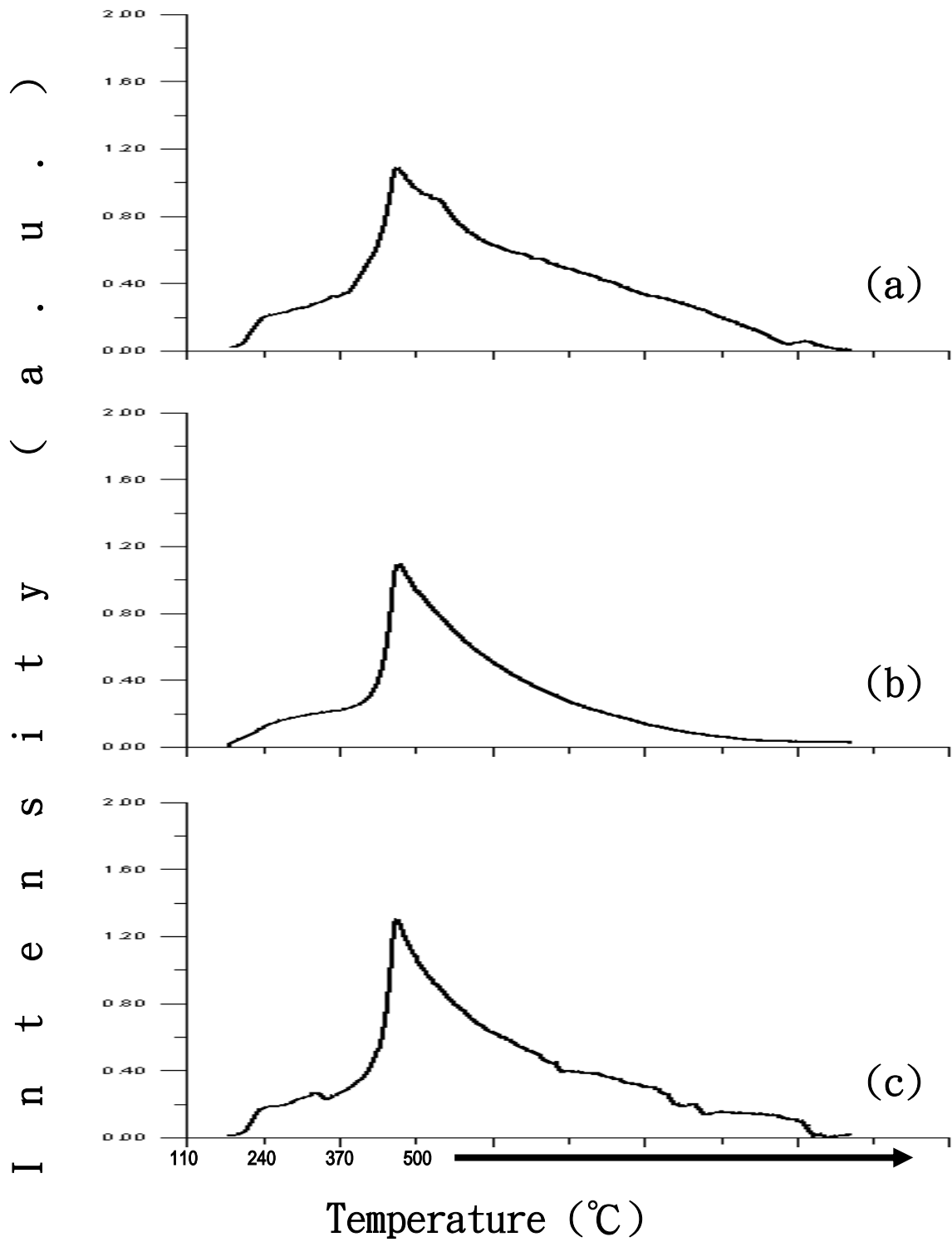


圖 3-1-25 ATMS/A1-MCM-48(X) 之 TPD-CO<sub>2</sub> 圖譜。X=25 (a) ; X=50 (b) ; X=100 (c)。

### 3.1.8. 霍氏紅外線光譜儀測定之結果

圖 3-1-26 呈現 A1-MCM-48(X) 之 FT-IR 圖譜。加入 ATMS 後的圖譜如圖 3-1-27 所示。由圖中可看到在下列波峰  $811\text{ cm}^{-1}$ 、 $1060\text{ cm}^{-1}$ 、 $1220\text{ cm}^{-1}$ 、 $1640\text{ cm}^{-1}$  與  $3468\text{ cm}^{-1}$ ，根據文獻報導指出  $3468\text{ cm}^{-1}$  為 Si-OH 受到水分子之影響所產生寬大的共振波數； $1640\text{ cm}^{-1}$  屬  $\text{H}_2\text{O}$  的彎曲振動(bending mode)； $1060\text{ cm}^{-1}$ 、 $1220\text{ cm}^{-1}$  分別為 Si-O 的非對稱與對稱振動； $810\text{ cm}^{-1}$  為 Si-O-Si 的彎曲振動(bending mode)。由圖可發現修飾 ATMS 後，在  $1546\text{ cm}^{-1}$  處會有一吸收峰，此為  $-\text{NH}_2$  吸收峰【43】。

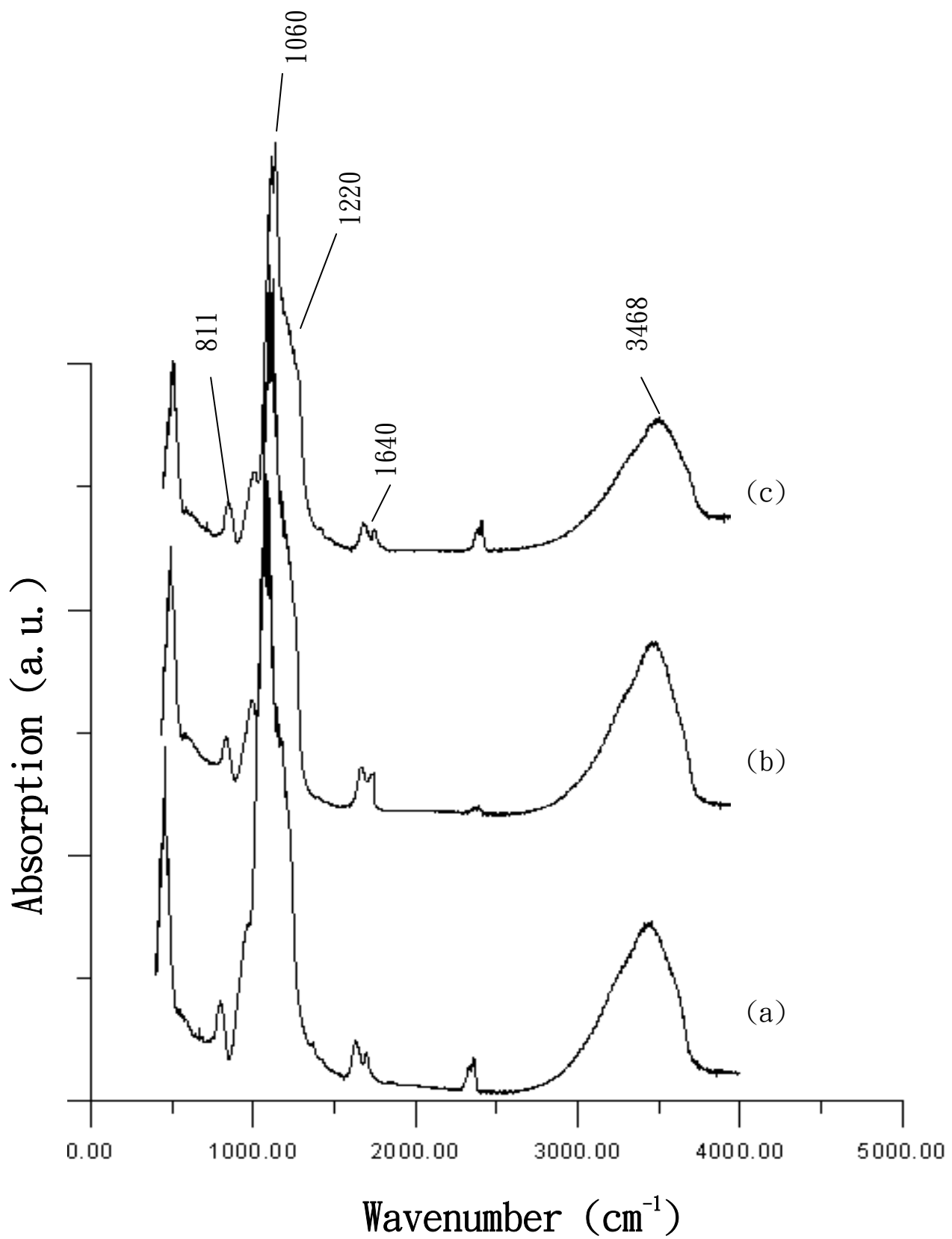


圖 3-1-26 A1-MCM-48(X)之 FTIR 圖譜。X=25 (a) ; X=50 (b) ; X=100

(c)。

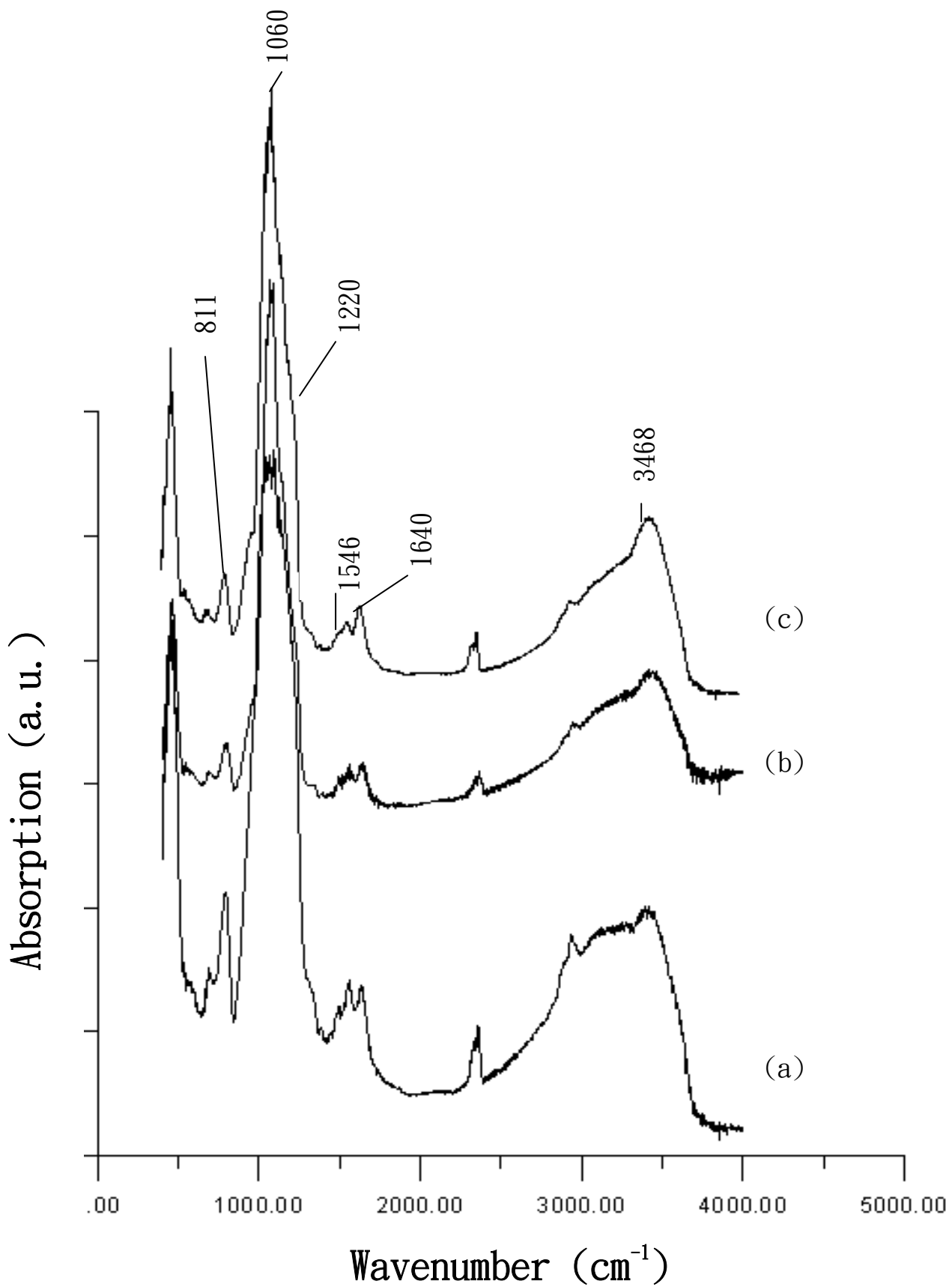


圖 3-1-27 ATMS/A1-MCM-48(X)之 FTIR 圖譜。X=25 (a) ; X=50 (b) ;  
X=100 (c)。

### 3.2. MO 與 2P 的催化反應

反應物為 MO 與 2P 以 1:5 的莫耳比例混和，在固定床流動型反應器中反應後的產物包括甲基異丁基酮(MIBK)、丙酮(DMK) 及甲基異丁基甲醇(MIBC)。

MO 轉化率、產物 i 的選擇率與產率的定義如下：

$$\text{MO 轉化率 (mol\%)} = \frac{\text{消耗的 MO 莫耳數}}{\text{進料的 MO 莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{產物 i 之選擇率 (mol\%)} = \frac{\text{生成產物 i 的莫耳數}}{\text{消耗的 MO 莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{產物 i 之產率 (mol\%)} = \frac{\text{生成產物 i 的莫耳數}}{\text{進料的 MO 莫耳數}} \times 100\%$$

表 3-4 呈現 425°C,  $W/F_{(MO)}$  33.2 g·h/mol 以及載流時間 180 分鐘時的催化反應結果。



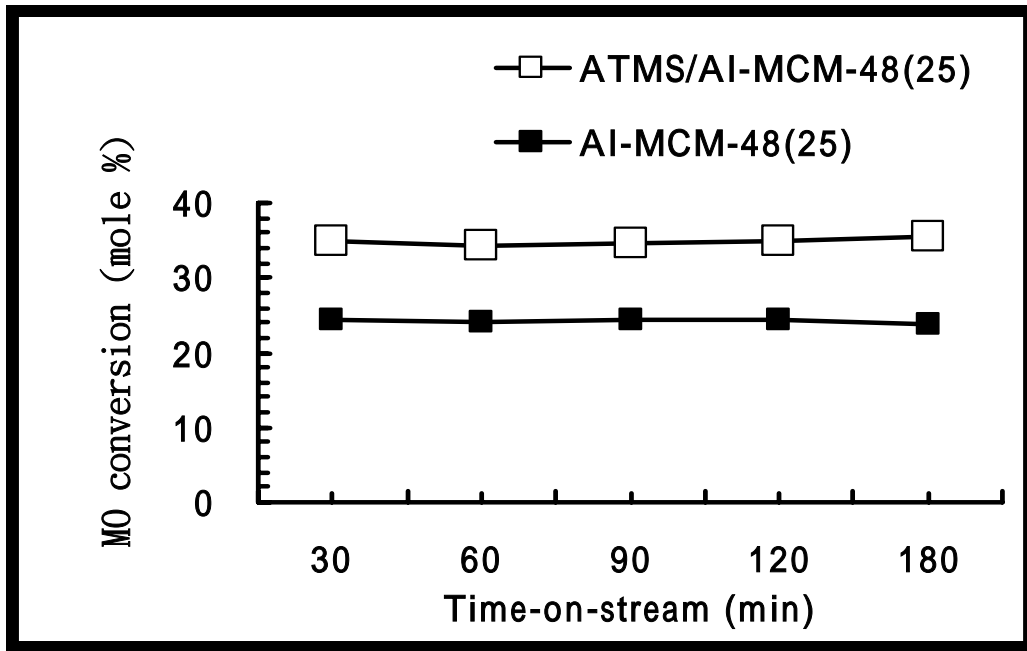
表 3-4 MO 與 2P 在 Al-MCM-48(X) 與 ATMS/Al-MCM-48(X) 的催化反應結果。反應條件：425°C；W/F<sub>MO</sub> 33.2 g·h/mol；載流時間 180 分鐘。

觸媒名稱	MO 轉化率 (mol %)	選擇率(mol %)		MIBK 產率 (mol %)
		MIBK	MIBC	
Al-MCM-48(25)	23.8	94.1	5.9	22.4
Al-MCM-48(50)	21.2	93.7	6.3	19.9
Al-MCM-48(100)	17.6	93.5	6.5	16.5
ATMS/Al-MCM-48(25)	35.6	99.6	0.4	35.5
ATMS/Al-MCM-48(50)	25.7	99.7	0.3	25.6
ATMS/Al-MCM-48(100)	23.9	98.9	1.1	23.6

### 3.2.1. 觸媒對催化反應的影響

使用 A1-MCM-48(X) 與 ATMS/A1-MCM-48(X) 兩種系列觸媒，來探討負載鹼性官能基團觸媒對催化反應的影響。圖 3-2-1 顯示 425 °C 與  $W/F_{(MO)}$  33.2 g · h/mol 時的反應結果。ATMS/A1-MCM-48(25) 觸媒的催化活性明顯優於 A1-MCM-48(25)。MO 的轉化率分別為 23.8 % 與 35.6 %，而 MIBK 的產率分別為 22.4% 與 35.5 %，由於 ATMS/A1-MCM-48(25) 的鹼量明顯多於 A1-MCM-48(25) (表 3-3)，因而觸媒的鹼性點有利於 MIBK 的生成。但兩者對於 MIBK 的選擇率較無明顯的差異性，這可能是因為兩者的結構皆可生成 MIBK。

(a)



(b)

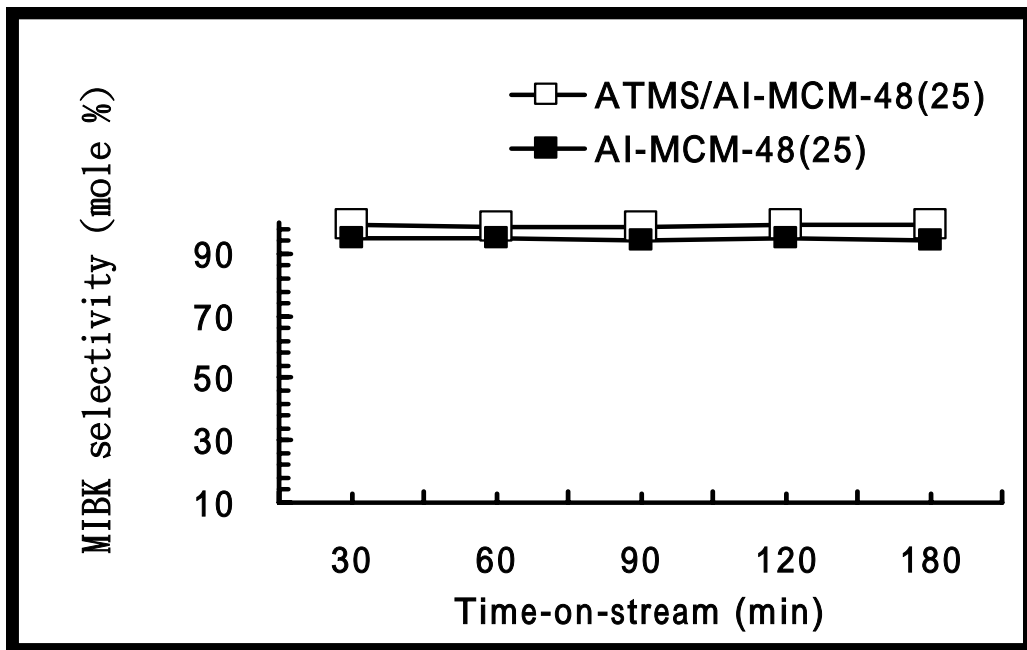
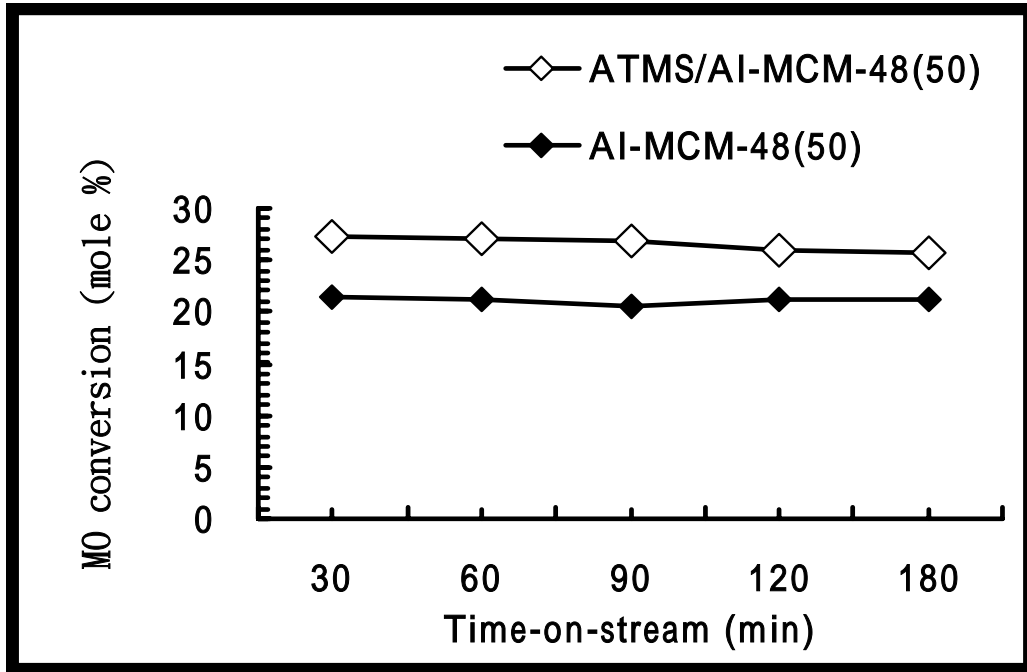


圖 3-2-1 AI-MCM-48(25) 與 ATMS/AI-MCM-48(25) 催化 MO 與 2P 之

反應結果。(a) MO 轉化率；(b) MIBK 選擇率。

反應條件：425°C； $W/F_{(MO)}$  33.2 g·h/mol。

(a)



(b)

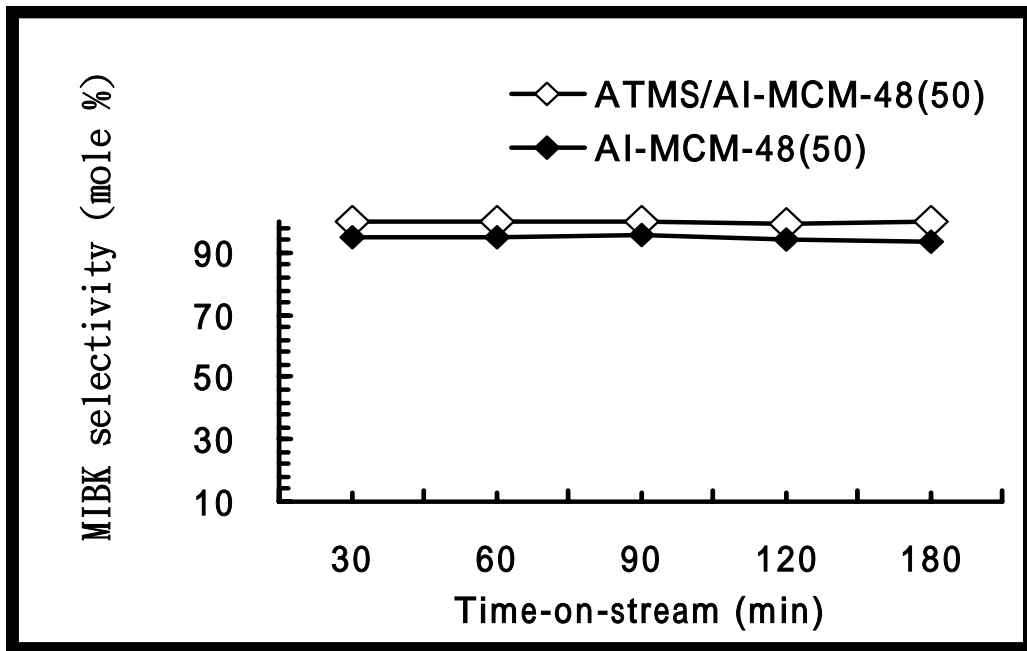
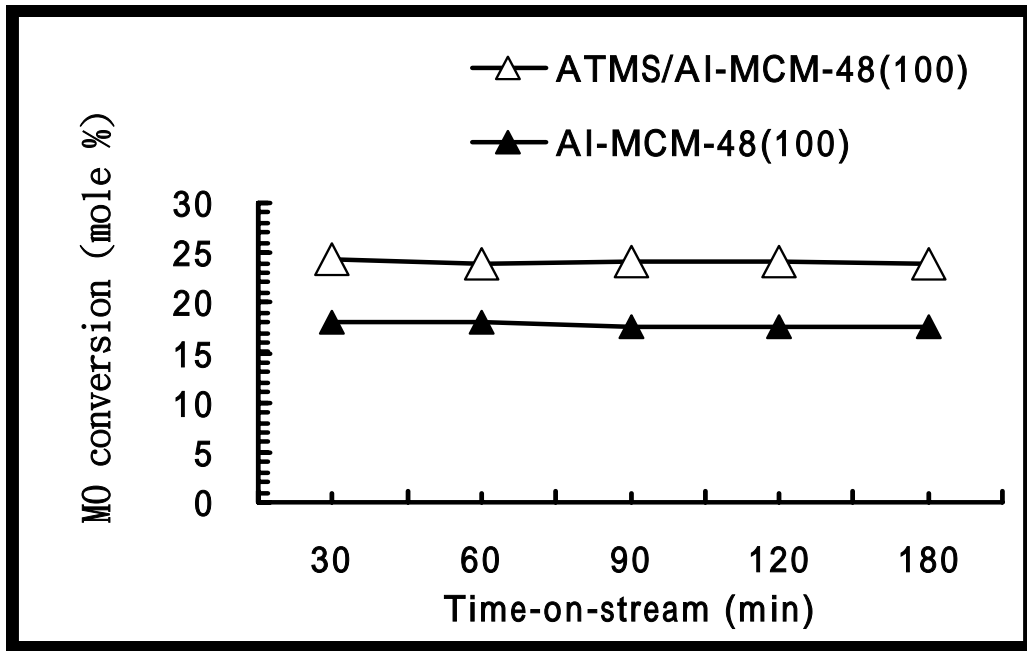


圖 3-2-2 AI-MCM-48(50) 與 ATMS/AI-MCM-48(50) 催化 MO 與 2P 之

反應結果。(a) MO 轉化率；(b) MIBK 選擇率。

反應條件：425°C； $W/F_{(MO)}$  33.2 g·h/mol。

(a)



(b)

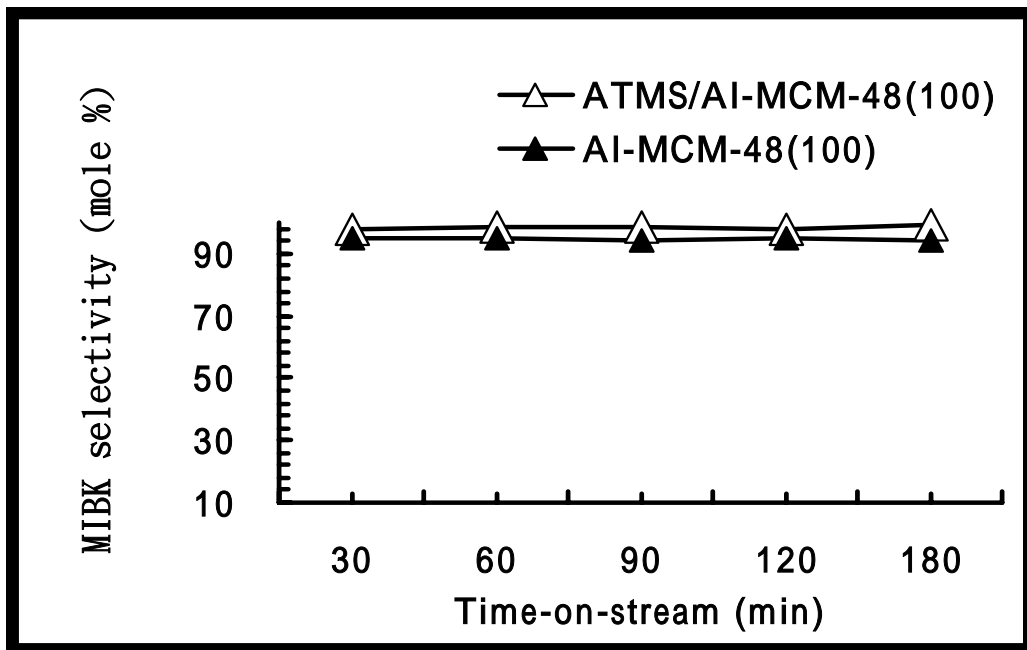


圖 3-2-3 A1-MCM-48(100) 與 ATMS/A1-MCM-48(100)催化 MO 與 2P

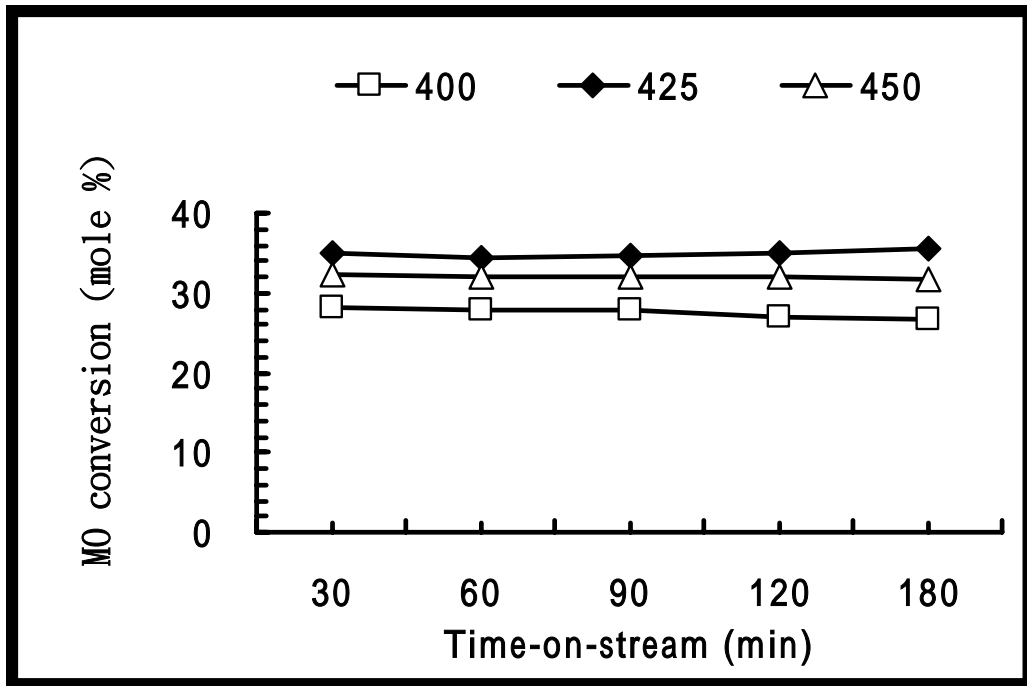
之反應結果。(a) MO 轉化率；(b) MIBK 選擇率。

反應條件：425°C； $W/F_{(MO)}$  33.2 g · h/mol。

### 3.2.2 溫度對催化反應的影響

溫度範圍為  $400^{\circ}\text{C}$ ~ $450^{\circ}\text{C}$ ， $W/F_{(\text{MO})}$   $33.2 \text{ g hr/mol}$  就 ATMS/A1-MCM-48(25)觸媒，探討反應溫度對 MO 轉化率與產物選擇率的影響，如圖 3-2-4 所示。獲知 MO 轉化率不一定隨著溫度的增加而上升，反應溫度到達  $425^{\circ}\text{C}$  時，轉化率達到最大值，其大小順序為  $425^{\circ}\text{C} > 450^{\circ}\text{C} > 400^{\circ}\text{C}$ ，由於 A1-MCM-48(X) 為 3-D 孔道結構，因而活性下降可能是由於 ATMS 在  $425^{\circ}\text{C}$ ~ $450^{\circ}\text{C}$  之間開始產生脫附或分解，這也與熱穩定性(TGA)之測定結果相符。

(a)



(b)

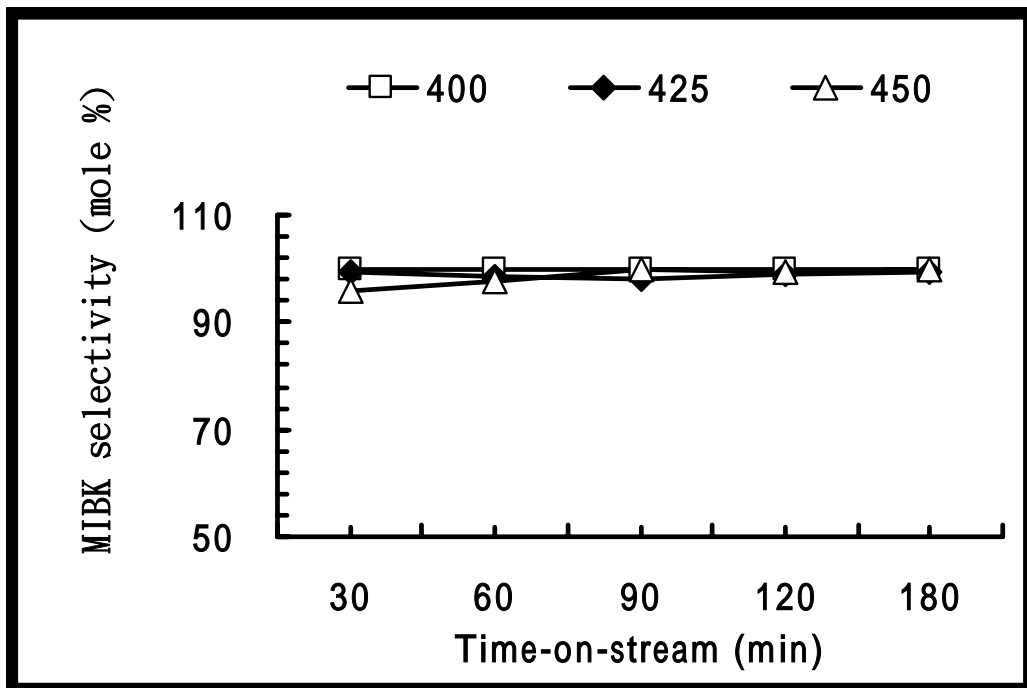


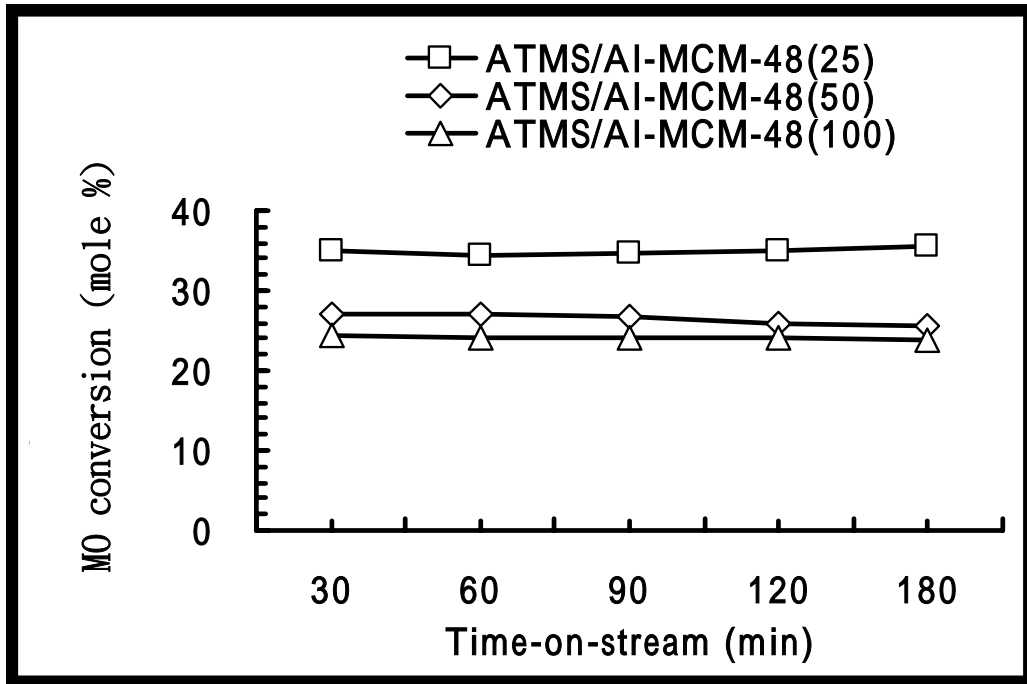
圖 3-2-4 ATMS/A1-MCM-48(25) 催化 MO 與 2P 之反應結果。(a) MO 轉化率；(b) MIBK 選擇率。反應條件： $W/F_{(MO)}$  33.2 g · h/mol。

### 3.2.3 觸媒 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比對催化反應的影響

圖 3-2-5 顯示，不同 Al 含量的 ATMS/Al-MCM-48(X) 的催化下，MO 轉化率與 MIBK 選擇率對載流時間的關係。結果顯示，提高觸媒的 Al 含量導致酸量增加，提升了反應物與酸性點接觸的機會。因而增加了 MO 轉化率。



(a)



(b)

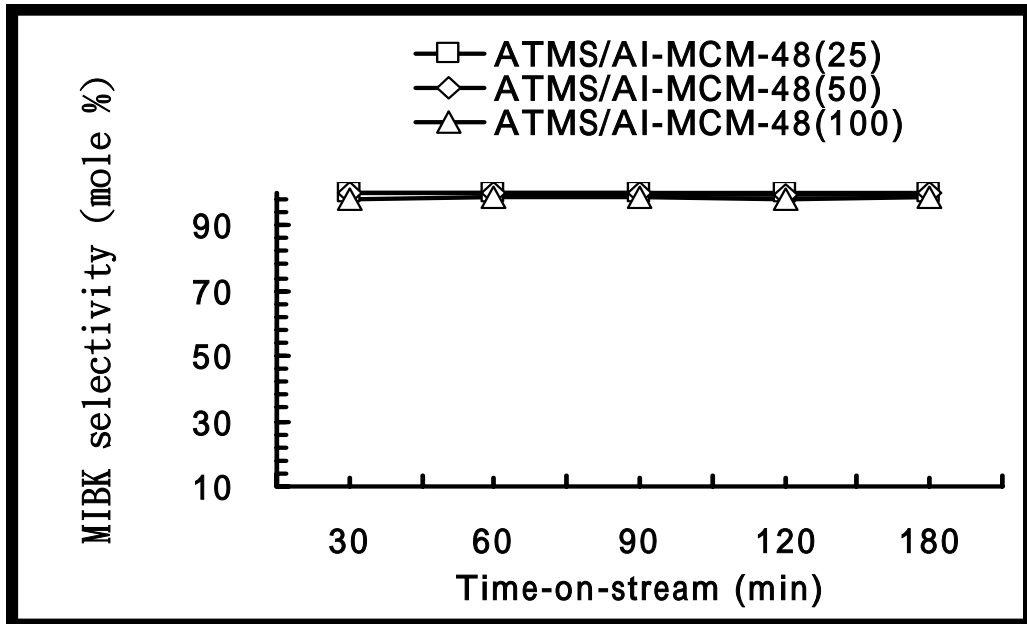


圖 3-2-5 ATMS/Al-MCM-48(X) 催化 MO 與 2P 之反應結果。

(a) MO 轉化率； (b) MIBK 選擇率。

反應條件： 425°C； W/F<sub>(MO)</sub> 33.2 g · h/mol。

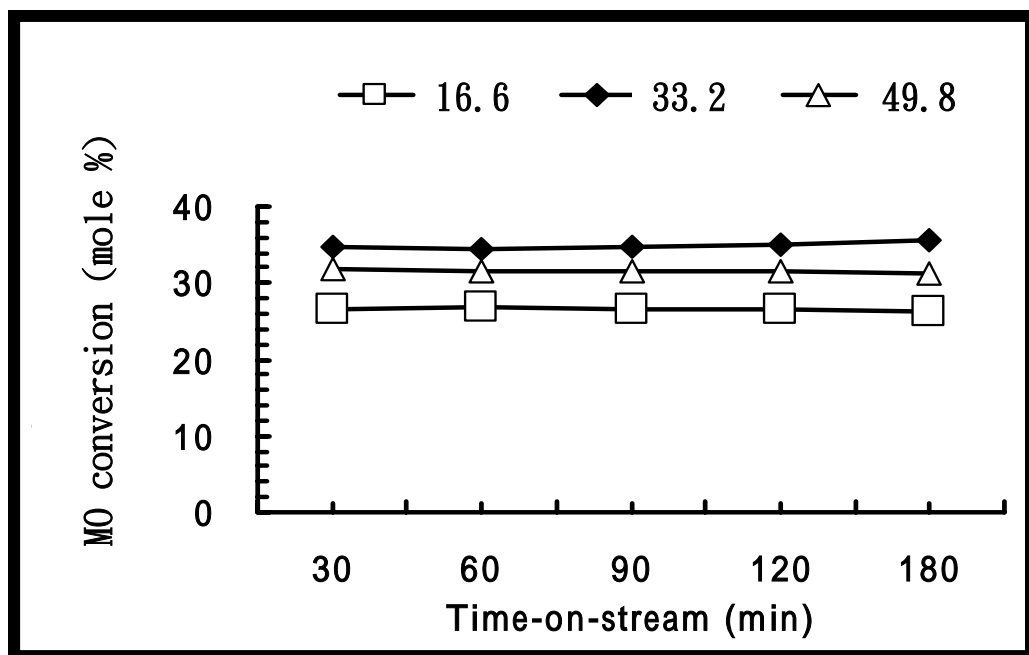
### 3.2.4 接觸時間對催化反應的影響

接觸時間( $W/F$ 值)的定義為觸媒重量除以反應物進料速率。溫度為  $425^{\circ}\text{C}$ ;  $W/F_{(\text{MO})}$  範圍  $16.6 \sim 49.8 \text{ g} \cdot \text{h}/\text{mol}$ , 探討接觸時間對轉化率、產物選擇率的影響。

圖 3-2-6 呈現 ATMS/A1-MCM-48(25) 因 MCM-48 的三維孔道結構, 有利於 MIBK 的生成, 所以在反應過程中幾乎沒有副產物的生成。在 ATMS/A1-MCM-48(X) 系列觸媒中, MIBC 的選擇率約為  $0.4\% \sim 2.3\%$  之間, 產率約為  $0.2\% \sim 0.6\%$  之間, 而主產物(MIBK)的選擇率約為  $97.8\% \sim 99.6\%$ , 產率約為  $23.9\% \sim 35.6\%$ , 此外, 觸媒具有良好的穩定性, 在 180 分鐘的載流時間內, 未見活性的衰退。但當接觸時間由  $33.2 \text{ g} \cdot \text{h}/\text{mol}$  增加為  $49.8 \text{ g} \cdot \text{h}/\text{mol}$  時, 可能因為增加了接觸時間而使活性點減少並導致轉化率降低。

綜合上述反應條件對催化反應的結果, 獲知最佳條件為 ATMS/A1-MCM-48(25),  $425^{\circ}\text{C}$  以及  $W/F_{(\text{MO})} 33.2 \text{ g} \cdot \text{h}/\text{mol}$ , 當載流時間 180 分鐘時, MO 轉化率與 MIBK 選擇率分別為  $35.4\%$  與  $99.6\%$ 。

(a)



(b)

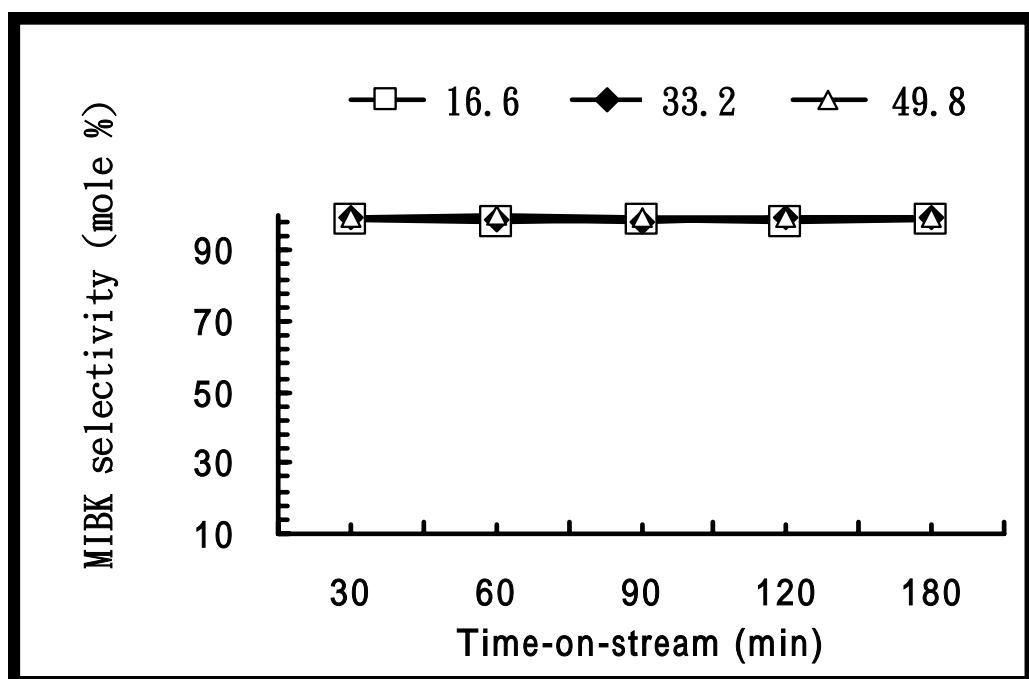


圖 3-2-6 ATMS/A1-MCM-48(25) 催化 MO 與 2P 之反應結果。(a) MO 轉化率；(b) MIBK 選擇率。反應條件：425°C。

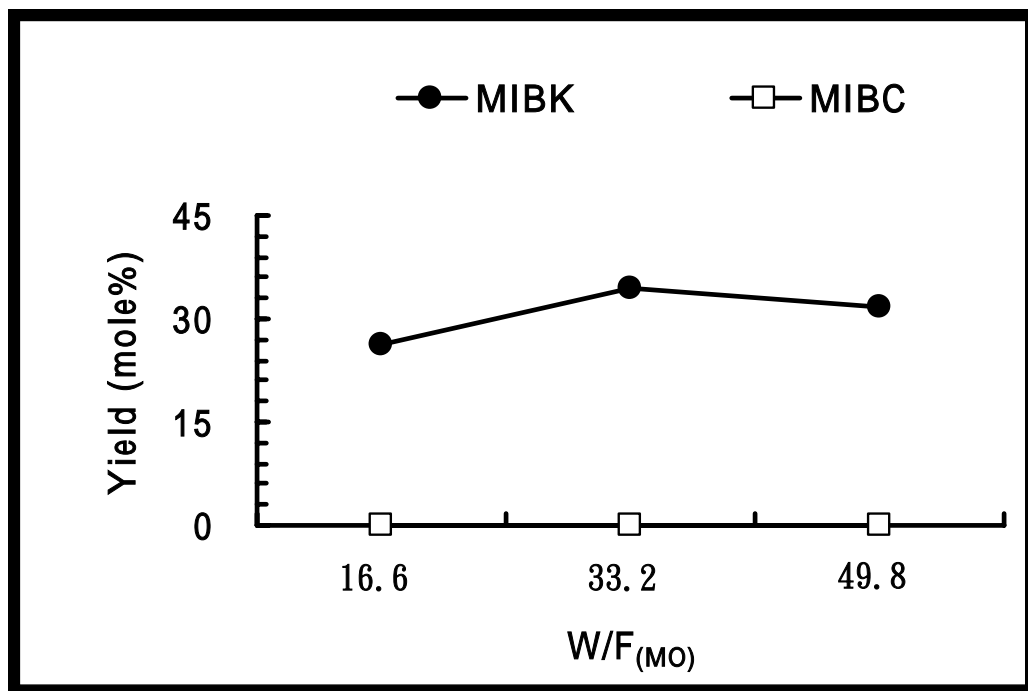
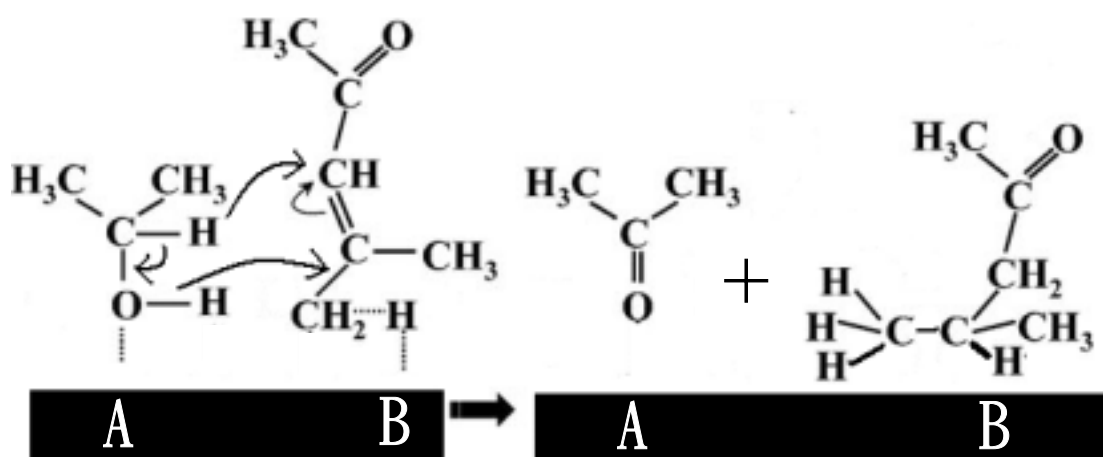


圖 3-2-7 MIBK 與 MIBC 產率與接觸時間的關係。反應條件：

ATMS/A1-MCM-48(25)； 425°C 。

### 3.2.5 MO 與 2P 的氫轉移反應生成 MIBK 之機構

根據 3.2.1 與 3.2.3 的結果，獲知增加觸媒的酸與鹼量時，催化活性明顯地提升。此外，利用 ATMS/A1-MCM-48(25) 催化 2P，並未產生 DMK 與氫氣，因此研判 MO 的 C=C 之氫化係直接由 2P 經由氫轉移反應產生 MIBK。圖 3-2-8 說明可能的反應機構。



A：酸性點；B：鹼性點

圖 3-2-8 MO 與 2P 的氫轉移反應機構。

2P 的官能團 OH 之 O 以及 MO 官能團 CH<sub>3</sub> 之 H 分別吸附在觸媒的酸與鹼性點，然後 2P 的 C-O 之兩個 H 經由轉移至 MO 的 C=C 雙鍵，產生 DMK 與 MIBK。

## 第四章 結論

1. 根據 XRD 與 SEM 結果，ATMS/Al-MCM-48(X) 為中孔顆粒狀，觸媒隨著  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比值減小，其 d 間隔、單位晶格邊長  $a_0$  跟著變大，改變矽鋁莫耳比時，其外觀變化不顯著，平均粒徑為 50~100 nm。
2. 由物理吸附儀與 TEM 測得 ATMS/Al-MCM-48(X) 之平均孔徑為 2~5 nm，屬於中孔洞分子篩，且觸媒的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫耳比增加時，表面積與孔洞體積亦增加，而孔洞直徑則減少。
3. 由魔角  $^{27}\text{Al}$  NMR 測定可知 Al 大部份都是以四配位的形式存在於觸媒的結構中。TG/DTA 測定獲知觸媒具有良好的熱穩定性。
4. 根據霍氏紅外線光譜儀的結果可知 ATMS 確實負載至載體上。由 TPD 結果，發現負載 ATMS 後，觸媒鹼量明顯增加。
5. 比較 Al-MCM-48(X) 與 ATMS/Al-MCM-48(X) 兩種系列觸媒對於 MIBK 選擇率較無明顯的差異性。但鹼量增加有利於 MIBK 的生成。減少觸媒的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫耳比導致酸量增加，提升了反應物與酸性點接觸的機會，因而增加了 MO 轉化率。
6. 綜合反應條件對催化反應的影響，獲知最佳反應條件為：  
ATMS/Al-MCM-48(25)、 $425^\circ\text{C}$ 、 $W/F_{(\text{MO})}$  33.2 g·h/mol，以及載流時間 180 min 時具有最佳 MO 轉化率(35.6 %)與 MIBK 選擇率(99.6%)。

## 參考文獻

- [1] A. Bhaumik and S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 691, 2001.
- [2] W. Zhao, and Q. Li, *Chem. Mater.* 15, 4160, 2003.
- [3] 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.* 114, 10834, 1992.
- [4] P. S. Winkel, W. W. Lukens, D. Zhao, P. Yang, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 254, 1999.
- [5] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part. 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.* 31, 578, 1972.
- [6] C. T. Kresge, M. E. Leonowice, W. J. Roth, and J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 359, 710, 1992.
- [7] P. S. Singh, R. B. Bandyopadhyay, S. G. Hegde, and B. S. Rao, *Appl. Catal. A* 136, 249, 1996.
- [8] A. Corma, *Chem. Rev.* 97, 2373, 1997.
- [9] B. Chakraborty, A. C. Pulikottil, and B. Viswanathan,

- Catal. Lett.* 39, 63, 1996.
- [10] J. S. Beck, J. C. Vartuil, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834, 1992.
- [11] S. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834, 1992.
- [12] C. F. Cheng, Z. Luan, and J. Klinowski, *Langmuir*. 11, 2815, 1995.
- [13] J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kenedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, and S. E. Schamm, *Chem. Mater.* 6, 1816, 1994.
- [14] Z. Hu, M. P. Srinivasan, and Y. Ni, *Adv. Mater.* 12, 62, 2000.
- [15] S. Han, K. Sohn, and T. Hyeon, *Chem. Mater.* 12, 3337, 2000.
- [16] C. Lin, J. A. Ritter, and B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.* 146, 3639, 1999.
- [17] D. Kawashima, T. Aihara, Y. Kobayashi, T. Kyotani, and A. Tomita, *Chem. Mater.* 12, 3397, 2000.
- [18] A. A. Zakhidov, ; R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I.



- Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, and V. G. Ralchenko, *Science* 282, 897. 1998,
- [19] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, and A. Tomita, *Chem. Mater.* 9, 609, 1997.
- [20] J. H. Knox, B. Kaur, and G. R. Millward, *J. Chromatogr.* 352, 3, 1986.
- [21] S. Wilde and D. Sommer, *Petroleum Technol. Q. (Spring)* 127, 1998.
- [22] J. Hoffman, “Chemical Market Reporter”, Schnell Publishing Co. Inc., New York, 2003.
- [23] G. Torres, C. R. Apesteguia, and J. I. Di Cosimo, *Appl. Catal. A* 317, 161, 2007.
- [24] P. P. Yang, J. F. Yu, Z. L. Wang, M. P. Xu, Q. S. Liu, X. W. Yang, and T. H. Wu, *Catal. Comm.* 6, 107, 2005.
- [25] G. Torres, C. R. Apesteguía, and J. I. Di Cosimo, *Appl. Catal. A* 317, 161, 2007.
- [26] H. R. Arnold, *US Patent* 2, 046, 145, 1936.
- [27] 呂宗昕，圖解奈米科技與光觸媒，城邦文化事業股份有限公司，台北，2003.

- [28] 柯以侃，儀器分析(修訂版)，文京圖書有限公司，台北，1997.
- [29] 李之瑜，東海大學應用化學所研究所碩士論文，2006.
- [30] 吳榮宗，工業觸媒概論，黎明書局，新竹，1989.
- [31] 閻子峰，奈米催化技術，五南圖書出版公司，台北，2004.
- [32] 張金海，非均勻反應觸媒特性與實效應用，台灣復文興業股份有限公司，台南市，1994.
- [33] S. Valange, A. Derouault, J. Barrault, and Z. Gabelica, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 228, 255, 2005.
- [34] 邱智鴻，東海大學應用化學所研究所碩士論文，2006.
- [35] 蔡佳純，東海大學應用化學所研究所碩士論文，2003.
- [36] 陳力俊，材料電子顯微鏡，精密儀器發展中心，1999.
- [37] M. Hartmann and C. Bischof, *J. Phys. Chem. B* 103, 6230, 1999.
- [38] 余瑞益，東海大學應用化學所碩士論文，1999.
- [39] D. Trong On, S. M. J. Zaidi, and S. Kaliguine, *Micro. and Meso. Mater.* 22, 211, 1998.
- [40] Ab. Sayari *J. Am. Chem. Soc.* 122, 6504, 2000.
- [41] S. R. Kirumakki, B. G. Shpeizer, G. V. Sagar, K. V. R. Chary, and A. Clearfield, *J. Catal.* 242, 319, 2006.

- [42] Z. Liu, J. A. Cortes-Concepcion, M. Mustian, and M. D. Amiridis, *Appl. Catal. A* 302, 232, 2006.
- [43] S. S. Park, Y. K. Park, S. J. Choe, and D. H. Park, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 42, 35, 2007.

## 附錄

MO 與 2P 催化反應之實驗數據

※ MO 與 2P 反應的產物為 MIBK 與 MIBC，因此兩種產物之選擇率總和為 100%。

1. 觸媒對催化反應的影響
2. 觸媒  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫耳比對催化反應的影響
3. 溫度對催化反應的影響
4. 接觸時間對催化反應的影響

## 1. 觸媒對催化反應的影響

觸媒種類：ATMS/A1-MCM-48(25)			載流氣體：N <sub>2</sub>
觸媒重：0.1 g			
W/F <sub>(MO)</sub> = 33.2 g · h/mol			
反應物：2P/MO = 5/1(莫耳比)			
反應器：固定床B通道			
收集樣品方式：液針收集			
反應溫度：425°C			
反應壓力：1 atm			
載流時間 (min)	MO 轉化率 (mol%)	MIBK 選擇率 (mol%)	MIBK 產率 (mol%)
30	34.9	99.2	34.6
60	34.4	98.6	33.9
90	34.6	98.2	34.0
120	35.0	99.1	34.7
180	35.6	99.6	35.4

觸媒種類：A1-MCM-48 (25)			載流氣體：N <sub>2</sub>
觸媒重：0.1 g			
W/F <sub>(MO)</sub> = 33.2 g · h/mol			
反應物：2P/MO = 5/1(莫耳比)			
反應器：固定床B通道			
收集樣品方式：液針收集			
反應溫度：425°C			
反應壓力：1 atm			
反應時間 (min)	MO 轉化率 (mol%)	MIBK 選擇率 (mol%)	MIBK 產率 (mol%)
30	24.2	94.9	23.0
60	24.0	95.1	22.8
90	24.4	94.6	23.0
120	24.3	94.8	23.1
180	23.8	94.1	22.4

觸媒種類：ATMS/A1-MCM-48 (50)			載流氣體：N <sub>2</sub>
觸媒重：0.1 g			
W/F <sub>(MO)</sub> = 33.2 g · h/mol			
反應物：2P/MO = 5/1(莫耳比)			
反應器：固定床B通道			
收集樣品方式：液針收集			
反應溫度：425°C			
反應壓力：1 atm			
反應時間 (min)	MO 轉化率 (mol%)	MIBK 選擇率 (mol%)	MIBK 產率 (mol%)
30	27.2	99.8	27.1
60	27.1	99.7	27.1
90	26.8	99.7	26.7
120	25.9	99.2	25.7
180	25.7	99.7	25.6

觸媒種類：A1-MCM-48 (50)			載流氣體：N <sub>2</sub>
觸媒重：0.1 g			
W/F <sub>(MO)</sub> = 33.2 g · h/mol			
反應物：2P/MO = 5/1(莫耳比)			
反應器：固定床B通道			
收集樣品方式：液針收集			
反應溫度：425°C			
反應壓力：1 atm			
反應時間 (min)	MO 轉化率 (mol%)	MIBK 選擇率 (mol%)	MIBK 產率 (mol%)
30	21.5	94.8	20.4
60	21.3	94.7	20.2
90	20.6	95.8	19.7
120	21.2	94.2	19.9
180	21.2	93.7	19.9

觸媒種類：ATMS/A1-MCM-48 (100)			載流氣體：N <sub>2</sub>
觸媒重：0.1 g			
W/F <sub>(MO)</sub> = 33.2 g · h/mol			
反應物：2P/MO = 5/1(莫耳比)			
反應器：固定床B通道			
收集樣品方式：液針收集			
反應溫度：425°C			
反應壓力：1 atm			
反應時間 (min)	MO 轉化率 (mol%)	MIBK 選擇率 (mol%)	MIBK 產率 (mol%)
30	24.3	97.8	23.8
60	24.0	98.8	23.7
90	24.1	98.7	23.8
120	24.1	97.8	23.6
180	23.9	98.9	23.6

觸媒種類：A1-MCM-48 (100)			載流氣體：N <sub>2</sub>
觸媒重：0.1 g			
W/F <sub>(MO)</sub> = 33.2 g · h/mol			
反應物：2P/MO = 5/1(莫耳比)			
反應器：固定床B通道			
收集樣品方式：液針收集			
反應溫度：425°C			
反應壓力：1 atm			
反應時間 (min)	MO 轉化率 (mol%)	MIBK 選擇率 (mol%)	MIBK 產率 (mol%)
30	18.2	92.9	16.9
60	18.0	92.1	16.6
90	17.7	93.4	16.5
120	17.6	92.5	16.3
180	17.6	93.5	16.5

## 2. 觸媒 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 莫耳比對催化反應的影響

觸媒種類：ATMS/Al-MCM-48 (25)			載流氣體：N <sub>2</sub>
觸媒重：0.1 g			
W/F <sub>(MO)</sub> = 33.2 g · h/mol			
反應物：2P/MO = 5/1(莫耳比)			
反應器：固定床 B 通道			
收集樣品方式：液針收集			
反應溫度：425°C			
反應壓力：1 atm			
反應時間 (min)	MO 轉化率 (mol%)	MIBK 選擇率 (mol%)	MIBK 產率 (mol%)
30	34.9	99.2	34.6
60	34.4	98.6	33.9
90	34.6	98.2	34.0
120	35.0	99.1	34.7
180	35.6	99.6	35.4

觸媒種類：ATMS/Al-MCM-48 (50)			載流氣體：N <sub>2</sub>
觸媒重：0.1 g			
W/F <sub>(MO)</sub> = 33.2 g · h/mol			
反應物：2P/MO = 5/1(莫耳比)			
反應器：固定床 B 通道			
收集樣品方式：液針收集			
反應溫度：425°C			
反應壓力：1 atm			
反應時間 (min)	MO 轉化率 (mol%)	MIBK 選擇率 (mol%)	MIBK 產率 (mol%)
30	27.2	99.8	27.1
60	27.1	99.7	27.1
90	26.8	99.7	26.7
120	25.9	99.2	25.7
180	25.7	99.7	25.6



觸媒種類：ATMS/Al-MCM-48 (100) 載流氣體：N<sub>2</sub>  
 觸媒重：0.1 g  
 W/F<sub>(MO)</sub>= 33.2 g · h/mol  
 反應物：2P/MO = 5/1(莫耳比)  
 反應器：固定床B通道  
 收集樣品方式：液針收集  
 反應溫度：425°C  
 反應壓力：1 atm

反應時間 (min)	MO 轉化率 (mol%)	MIBK 選擇率 (mol%)	MIBK 產率 (mol%)
30	24.3	97.8	23.8
60	24.0	98.8	23.7
90	24.1	98.7	23.8
120	24.1	97.8	23.6
180	23.9	98.9	23.6

### 3. 溫度對催化反應的影響

觸媒種類：ATMS/A1-MCM-48 (25)			載流氣體：N <sub>2</sub>
觸媒重：0.1 g			
W/F <sub>(MO)</sub> = 33.2 g · h/mol			
反應物：2P/MO = 5/1(莫耳比)			
反應器：固定床 B 通道			
收集樣品方式：液針收集			
反應溫度：400°C			
反應壓力：1 atm			
反應時間 (min)	MO 轉化率 (mol%)	MIBK 選擇率 (mol%)	MIBK 產率 (mol%)
30	28.2	99.9	28.1
60	27.8	99.9	27.7
90	27.7	99.9	27.7
120	27.0	99.9	27.0
180	26.8	99.9	26.7

觸媒種類：ATMS/A1-MCM-48 (25)			載流氣體：N <sub>2</sub>
觸媒重：0.1 g			
W/F <sub>(MO)</sub> = 33.2 g · h/mol			
反應物：2P/MO = 5/1(莫耳比)			
反應器：固定床 B 通道			
收集樣品方式：液針收集			
反應溫度：425°C			
反應壓力：1 atm			
反應時間 (min)	MO 轉化率 (mol%)	MIBK 選擇率 (mol%)	MIBK 產率 (mol%)
30	34.9	99.2	34.6
60	34.4	98.6	33.9
90	34.6	98.2	34.0
120	35.0	99.1	34.7
180	35.6	99.6	35.4

觸媒種類：ATMS/Al-MCM-48 (25) 載流氣體：N<sub>2</sub>  
 觸媒重：0.1 g  
 W/F<sub>(MO)</sub> = 33.2 g · h/mol  
 反應物：2P/MO = 5/1(莫耳比)  
 反應器：固定床B通道  
 收集樣品方式：液針收集  
 反應溫度：450°C  
 反應壓力：1 atm

反應時間 (min)	MO 轉化率 (mol%)	MIBK 選擇率 (mol%)	MIBK 產率 (mol%)
30	32.3	95.7	30.9
60	32.0	97.8	31.3
90	32.0	99.9	32.0
120	31.9	99.5	31.7
180	31.6	99.6	31.5



#### 4. 接觸時間對催化反應的影響

觸媒種類：ATMS/A1-MCM-48 (25)			載流氣體：N <sub>2</sub>
觸媒重：0.1 g			
W/F <sub>(MO)</sub> = 16.9 g · h/mol			
反應物：2P/MO = 5/1(莫耳比)			
反應器：固定床 B 通道			
收集樣品方式：液針收集			
反應溫度：425°C			
反應壓力：1 atm			
反應時間 (min)	MO 轉化率 (mol%)	MIBK 選擇率 (mol%)	MIBK 產率 (mol%)
30	26.5	98.5	26.1
60	26.9	98.3	26.4
90	26.5	98.7	26.2
120	26.6	97.9	26.0
180	26.2	98.6	25.8

觸媒種類：ATMS/A1-MCM-48 (25)			載流氣體：N <sub>2</sub>
觸媒重：0.1 g			
W/F <sub>(MO)</sub> = 33.2 g · h/mol			
反應物：2P/MO = 5/1(莫耳比)			
反應器：固定床 B 通道			
收集樣品方式：液針收集			
反應溫度：425°C			
反應壓力：1 atm			
反應時間 (min)	MO 轉化率 (mol%)	MIBK 選擇率 (mol%)	MIBK 產率 (mol%)
30	34.9	99.2	34.6
60	34.4	98.6	33.9
90	34.6	98.2	34.0
120	35.0	99.1	34.7
180	35.6	99.6	35.4

觸媒種類：ATMS/Al-MCM-48 (25) 觸媒重：0.1 g W/F <sub>(MO)</sub> = 49.8 g · h/mol 反應物：2P/MO = 5/1(莫耳比) 反應器：固定床B通道 收集樣品方式：液針收集 反應溫度：425°C 反應壓力：1 atm	載流氣體：N <sub>2</sub>
--	---------------------

反應時間 (min)	MO 轉化率 (mol%)	MIBK 選擇率 (mol%)	MIBK 產率 (mol%)
30	31.8	99.3	31.5
60	31.6	99.7	31.5
90	31.5	99.6	31.4
120	31.6	99.6	31.5
180	31.3	99.6	31.2

## 簡歷

姓名：劉康文

籍貫：台灣省新竹縣

學/經歷：私立淡江大學 化學系

廣輝電子(QDI) 模組製程部

台灣積體電路(TSMC) 廠務部(F12-P3)

私立東海大學 應用化學所