

目錄	
目錄	I
致謝	V
中文摘要	VI
英文摘要	VII
表目	IX
圖目	X



第一章 緒論	1
1.1. 孔洞材料的介紹	1
1.2. 界面活性劑與微胞的形成	4
1.3. MCM-41與MCM-48 中孔分子篩的形成機制	7
1.4. 中孔洞氧化矽材料之修飾	10
1.5. 中孔洞分子篩表面修飾的應用	13
1.6. 研究動機與目的	15
第二章 實驗	18
2.1. 觸媒與試劑代號	18
2.2. 實驗試劑	19
2.2.1. 反應物試劑	19
2.2.2. 產物試劑	19
2.2.3. 載體與其合成試劑	19
2.2.4. 其他實驗試劑	20
2.3. 實驗儀器	21
2.4. 觸媒之製備	22

2.5.	觸媒性質的鑑定	24
2.5.1.	觸媒晶體結構測定	24
2.5.2.	觸媒表面積測定	27
2.5.3.	觸媒孔洞體積與孔洞大小測定	30
2.5.4.	觸媒酸、鹼性質的測定	35
2.5.5.	高解析度場發射掃描式電子顯微鏡	37
2.5.6.	穿透式電子顯微鏡	39
2.5.7.	霍式紅外線光譜儀之測定	40
2.5.8.	熱重散失與觸媒吸放熱情形之測定	41
2.6	催化反應	42
第三章	結果與討論	48
3.1.	觸媒的物理性質	48
3.1.1.	觸媒晶體之測定結果	48
3.1.2.	魔角 $^{27}\text{Al}$ NMR 之測定結果	52
3.1.3.	觸媒表面積、孔洞分佈及體積之測定結果	54
3.1.4.	掃描式電子顯微鏡 (SEM) 之分析結果	62
3.1.5.	穿透式電子顯微鏡 (TEM)	64

3.1.6.	熱穩定性之測定結果	66
3.1.7	CO <sub>2</sub> 與 NH <sub>3</sub> 之溫度程控脫附 ( TPD ) 結果	70
3.1.8.	霍氏紅外線光譜儀測定之結果	77
3.2.	MO 與 2P 的催化反應	80
3.2.1.	觸媒對催化反應的影響	82
3.2.2.	溫度對催化反應的影響	86
3.2.3.	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	88
3.2.4	接觸時間對催化反應的影響	90
3.2.5	MO 與 2P 的氫轉移反應生成 MIBK 之機構	93
第四章	結論	94
參考文獻		95
附錄		100
簡歷		110

## 致謝

在東海的這三年裡，過程起起伏伏，能做出些許的成果，真的對我來說，已經算是完成一個階段性的目標。首先要感謝的就是我的指導教授 柯安南老師，在課業上、研究上，給予我細心的叮嚀和耐心的指導，讓我逐步完成實驗和論文。並感謝口試委員；趙桂蓉 教授、陳憲鴻 博士、林哲生 教授，能夠在百忙之中抽空參加學生的口試，對論文內容提出寶貴的指導與建議。

同時，在辛苦的研究生活中，要感謝實驗室這群感情融洽的成員，包括靖傑、正一、有翔學長、岳樺學長、舜宇學長以及音嵐學姊，能對於我的疑惑給予解答和在操作時給予適當的提醒；還有實驗室的學弟妹們：芳任、育洋，感謝你們除了要分攤處理實驗室的大小事務，還幫忙我作一些實驗的鑑定，也衷心的希望你們能實驗順利、盡快畢業。

最後，要感謝我的父母與女友伊婷，在生活上、精神上的支持，使我在三年的求學過程中能專心於研究上，謝謝你們的支持和鼓勵，這份成果希望你們也能同享。

## 摘要

Al-MCM-48(X) ( $X = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫耳比 = 25、50 & 100) 為載體經由後合成法 (postsynthesis) 負載三甲氧基矽丙基胺 (ATMS) 製成觸媒。使用 X 射線繞射儀、霍氏紅外線光譜儀、熱重示差熱分析儀、氮氣吸附儀、固態核磁共振儀、掃描式電子顯微鏡與穿透式電子顯微鏡等，來鑑定觸媒的結構、型態、熱穩定性、表面積、孔洞大小與分佈。結果顯示觸媒的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫耳比減少時，中孔結構尚屬穩定，但表面積與孔洞體積下降，而孔洞直徑與酸量增加。負載 ATMS 導致表面積減少但鹼量明顯增加。

使用固定床流動反應器，研究氣態的異丙醇與異亞丙基丙酮在上述觸媒的催化下，經由氫轉移反應合成甲基異丁基酮。探討 ATMS、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  莫耳比、反應溫度與接觸時間對反應的影響，發現 Al-MCM-48(25) 負載 ATMS 以及 ATMS/Al-MCM48(X) 之 X 值下降時，催化活性皆較佳，顯示觸媒酸與鹼量的增加有利於催化反應。綜合實驗結果獲知製備甲基異丁基酮的最佳條件為觸媒 ATMS/Al-MCM48 (25)，反應溫度 425 以及接觸時間 ( $W/F_{(\text{MO})}$ ) 33.2 g h/mol，此時異亞丙基丙酮的轉化率 35.4% 與甲基異丁基酮選擇率高達 99.6%。

## Abstract

Al-MCM-48(X) (X = SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol ratio = 25, 50 & 100) mesoporous molecular sieves supported 3-aminopropyltri-methoxysilane (ATMS) were prepared via postsynthesis method. These samples were characterized with various techniques of XRD, FT-IR, TGA/DTA, N<sub>2</sub> sorption, solid state NMR, SEM, and TEM to determine their structures, morphologies, thermal stability, surface areas, pore sizes, and pore distribution. It was found that decreasing SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol ratio retained the stability of mesoporous structures but both the surface area and the pore volume decreased with concomitant increase of pore diameters and acid amounts. Supporting ATMS on Al-MCM-48 caused a decrease of surface area while the base amount enhanced apparently.

Methyl isobutyl ketone (MIBK) was synthesized via hydrogen transfer reaction between 2-propanol (2P) and mesityl oxide (MO) in a fixed-bed, integral-flow reactor. The effect of ATMS, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol ratio, reaction temperature, and contact time on

catalytic results were investigated. Results showed that Al-MCM-48(25) supporting ATMS and a decrease of X of Al-MCM-48(X) exhibited better catalytic activities, which were attributed to the increase of catalyst acid and base amounts. Base on the above experimental results, the optimum conditions were ATMS/Al-MCM-48(25), 425 , and W/F<sub>(MO)</sub> 33.2 g hr/mol which led to the MO conversion 35.8% and MIBK selectivity 99.6 %.



## 表目

表 1.1 孔洞材料的分類	1
表 2-1 氣相層析儀分析條件	46
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	46
表 3-1 各種樣品觸媒之 $d$ 間隔與 $a_0$	51
表 3-2 觸媒之鋁含量 表面積及孔洞大小	55
表 3-3 各種觸媒之酸 鹼量	71
表 3-4 MO 與 2P 在 AI-MCM-48(25) 與 ATMS/AI-MCM-48(25)的 催化反應結果	81

## 圖目

圖1-1 分子篩的結構圖	2
圖1-2 MCM-48 在[311]方向堆積結構之TEM 圖	3
圖 1-3 Davis 等人提出的 MCM-41 生成機制	8
圖 1-4 Monnier 等人提出 MCM 的生成機制	9
圖 1-5 SiO <sub>2</sub> 表面修飾示意圖	10
圖 1-6 後合成法的合成示意圖	11
圖 1-7 共縮合法的合成示意圖	11
圖 2-5-1 X 射線繞射儀構造	24
圖 2-5-2 布拉格定律示意圖	25
圖 2-5-3 B.E.T. 儀器裝置圖	29
圖 2-5-4 五種類型之吸附等溫曲線	30
圖 2-5-5 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	34
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	36
圖 2-5-7 掃描式電子顯微鏡基本構造圖	38
圖 2-5-8 穿透式電子顯微鏡的結構	39
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	44
圖 2-6-2	氣相層析儀裝置圖	45
圖 2-6-3	氣相層析儀之 GC 圖譜	47
圖 3-1-1	Al-MCM-48(X) 鍛燒後的小角度 XDR 圖譜	49
圖 3-1-2	ATMS/Al-MCM-48(X) 小角度 XDR 圖譜	50
圖 3-1-3	ATMS/Al-MCM-48(X) 的 $^{27}\text{Al}$ -NMR 圖譜	53
圖 3-1-4	典型的孔徑固體吸附、脫附等溫曲線( Type )	54
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	56
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	57
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	58
圖 3-1-8	ATMS/Al-MCM-48(25)觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線 ;	
	(b)孔徑直徑分佈圖	59
圖 3-1-9	ATMS/Al-MCM-48(50)觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線 ;	
	(b)孔徑直徑分佈圖	60
圖 3-1-10	ATMS/Al-MCM-48(100)觸媒之(a)等溫吸附、脫附曲線 ;	
	(b)孔徑直徑分佈圖	61

圖 3-1-11 ATMS/AI-MCM-48(X) 之 SEM 圖(a) X=(25)、(b)X=(50)、 (c)X=(100)	63
圖 3-1-12 ATMS/AI-MCM-48(25)之 TEM 圖譜	64
圖 3-1-13 ATMS/AI-MCM-48(50)之 TEM 圖譜	65
圖 3-1-14 ATMS/AI-MCM-48(100)之 TEM 圖譜	65
圖 3-1-15 AI-MCM-48(25) 之 TG/DTA 圖譜	67
圖 3-1-16 AI-MCM-48(50) 之 TG/DTA 圖譜	67
圖 3-1-17 AI-MCM-48(100) 之 TG/DTA 圖譜	68
圖 3-1-18 ATMS/AI-MCM-48(25) 之 TG/DTA 圖譜	68
圖 3-1-19 ATMS/AI-MCM-48(50) 之 TG/DTA 圖譜	69
圖 3-1-20 ATMS/AI-MCM-48(100) 之 TG/DTA 圖譜	69
圖 3-1-21 TPD 圖譜	72
圖 3-1-22 AI-MCM-48(X) 之 TPD-NH <sub>3</sub> 圖譜	73
圖 3-1-23 AI-MCM-48(X) 之 TPD-CO <sub>2</sub> 圖譜	74
圖 3-1-24 ATMS/AI-MCM-48(X) 之 TPD-NH <sub>3</sub> 圖譜	75
圖 3-1-25 ATMS/AI-MCM-48(X) 之 TPD-CO <sub>2</sub> 圖譜	76
圖 3-1-26 AI-MCM-48(X)之 FTIR 圖譜	78
圖 3-1-27 ATMS/AI-MCM-48(X)之 FTIR 圖譜	79
圖 3-2-1 AI-MCM-48(25) 與 ATMS/AI-MCM-48(25)催化 MO 與	

2P 之反應結果	83
圖 3-2-2 AI-MCM-48(50) 與 ATMS/AI-MCM-48(50)催化 MO 與	
2P 之反應結果	84
圖 3-2-3 AI-MCM-48(100) 與 ATMS/AI-MCM-48(100)催化 MO 與	
2P 之反應結果	85
圖 3-2-4 ATMS/AI-MCM-48(25) 催化 MO 與 2P 之反應結果	87
圖 3-2-5 ATMS/AI-MCM-48(X) 催化 MO 與 2P 之反應結果	89
圖 3-2-6 ATMS/AI-MCM-48(25) 催化 MO 與 2P 之反應結果	91
圖 3-2-7 MIBK 與 MIBC 產率與接觸時間的關係	92
圖 3-2-8 MO 與 2P 的氫轉移反應機構	93