

# 第一章 緒論

## 1.1. 觸媒簡介

觸媒又稱為催化劑，顧名思義是一種催促化學反應發生的試劑，可降低化學反應的能障，使反應加速達到熱力學平衡，但本身在反應前後沒有改變，也不會減少。除此之外，同樣的反應物，若使用不同的觸媒，卻可以得到不同的產物，也就是觸媒可以引導反應的進行路徑，改變化學反應的選擇性。例如乙醇在銅觸媒催化下脫氫生成乙醛，而在氧化鋁觸媒則脫水產生二乙醚與乙烯 [1]。從化學位能的觀點，經由觸媒的催化，反應選擇較少活化能的路徑來進行。

一般催化劑可以是氣態物質(如氧化氮)、液態物質(如酸、鹼、鹽溶液)或固態物質(如金屬、金屬氧化物)，還有些以膠體狀態存在(如生物體內的?)。

而常用的觸媒可分成下列四類：

第一類：用於氫化及氧化反應的金屬觸媒。常用的金屬有鎳、鉑與鈀等。

第二類：氧化物觸媒則用於部分氧化反應與脫氫反應。大部分為金屬氧化物，例如鈷—鉬氧化物觸媒、氧化鋅觸媒。

第三類：用於脫水、聚合、裂解、烷化反應的酸觸媒。除酸型離子交換樹脂、負載型磷酸外，多為氧化物。例如二氧化矽—氧化鋁及酸型沸石。

第四類：雙功能觸媒，常用者為兼具金屬與酸觸媒的催化功能，例如鉑 / 氧化鋁及鈀 / 沸石，可用於烴類異構化及加氫裂解反應。

找尋高轉化率、高選擇率、高穩定性、低污染與使用壽命長的觸媒，是在能源工業中相當重要的課題，能源技術今後欲有突破性的進步，新觸媒的研發是一個重要關鍵。而將奈米技術和生物技術用於觸媒的開發，應是未來值得努力的方向。

## 1.2. $\text{MoO}_3/\text{Support}$ 之應用

三氧化鉬( $\text{MoO}_3$ )是一種重要的固態酸觸媒，在化學工業上常應用於氧化、脫硫、氫化與重組反應 [2]，皆有不錯的成效，近年還有用於轉酯化 [3]，因此其廣泛的應用值得深入研究。透過相關文獻可知， $\text{MoO}_3$  對特定產物具有專一性，但本身所擁有之活性較差，原因

在於極小的表面積，缺乏與反應物作用的位置，故有關  $\text{MoO}_3$  之觸媒多數以負載在其他材料上居多，這些載體可以是  $\text{SiO}_2$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、active carbon、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等 [3-5]，目的是要增加  $\text{MoO}_3$  的表面積藉以提升反應活性。不論借助哪種載體，欲使催化反應達到較高之效能，在製備觸媒上能使  $\text{MoO}_3$  高度分散在載體為首要功課。以  $\text{SiO}_2$  為例，利用含浸法製備出  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  觸媒，經 X-ray diffraction (XRD) 測定，在 8wt.% 以下  $\text{MoO}_3$  可以高度分散； $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的觸媒在 14wt.% 以下高度分散； $\text{MoO}_3/\text{a-carbon}$  則在 32wt.% 以下都還具有高度分散的情形。 $\text{MoO}_3$  均勻分散在載體上，產生單層結晶構造，使反應物可以充分與其接觸，達到最佳效益。

### 1.3. 奈米材料

奈米是一種長度單位，英文為 nanometer，簡寫為 nm，其大小為  $10^{-9}$  公尺，就是十億分之一公尺。1 奈米大約是 2-3 個金屬原子或 10 個氫原子排列在一起的長度。而奈米材料乃是指在 1-100 奈米之間的微小物體，依維度可分為零維、一維與二維。零維奈米材料是指長、寬、高三者尺度都在奈米尺寸內，形狀是點狀，例如奈米粒子、分子團、量子點等。一維奈米材料是指寬與高都是奈米尺度，形狀是長條

狀，例如奈米絲、奈米棒、奈米管、奈米帶等。二維奈米材料則是僅有高度是奈米尺度，形狀是平面，例如奈米薄膜、超晶格等。本篇奈米碳管屬一維奈米材料。

而小尺寸奈米材料，造成表面原子數增加與量子效應的出現兩種基本特性。而許多材料的性質與裸露在其表面上的原子數有直接的關係，例如，非均相催化性質，要求反應物有效地吸附在催化劑的表面上，以利催化反應的進行，以及化學感測器的靈敏度經常與感測體的總表面積有關等。表 1-1 是不同大小奈米粒子的總原子數與表面原子數所佔之比例。據此可知粒子越小，裡面的原子數越少，露在表面上的原子所佔的比率就越高。當奈米粒子的粒徑小到 1 nm 時，其中 90% 以上的原子，幾乎全部是暴露在粒子的表面上。

表 1-1 粒徑與表面原子所佔比率之關係 [6]

粒徑( nm)	原子總數	表面原子比率 ( % )
100	3,000,000	2
20	250,000	10
10	30,000	20
5	4,000	40
2	250	80
1	30	>90

當物質的結構尺寸小到奈米尺度時，其物理、化學及生物性質會與該物質在傳統微米材料的性質大相逕庭。其強度、韌性、比熱、電性、磁性等方面都發生變化，不再是我們所認知的特性。例如，觸媒應用於化學反應的反應性可能大幅提升、不導電且易脆的陶瓷材料可能變得既導電又具延展性、而導電金屬的導電度反而下降、半導體光電材料的吸光波長會往短波長偏移等，這些性質並非化學組成改變，而純粹只是由物質尺寸縮小所造成的。

#### 1.4. 奈米碳管

一九九一年日本電氣（NEC）公司飯島澄男（Sumio Iijima）無意間以電弧蒸發法發現奈米碳管（carbon nanotube）。一九九三年，科學家發現在石墨電極中加入鈷等金屬，就能製造出單層奈米碳管。一九九六年理查 司莫利（Richard E. Smalley）等人，則利用石墨雷射蒸發法製造出直徑一致的奈米碳管，司莫利特別把集結成束的奈米碳管稱為「奈米繩索」（nano rope）[7]。

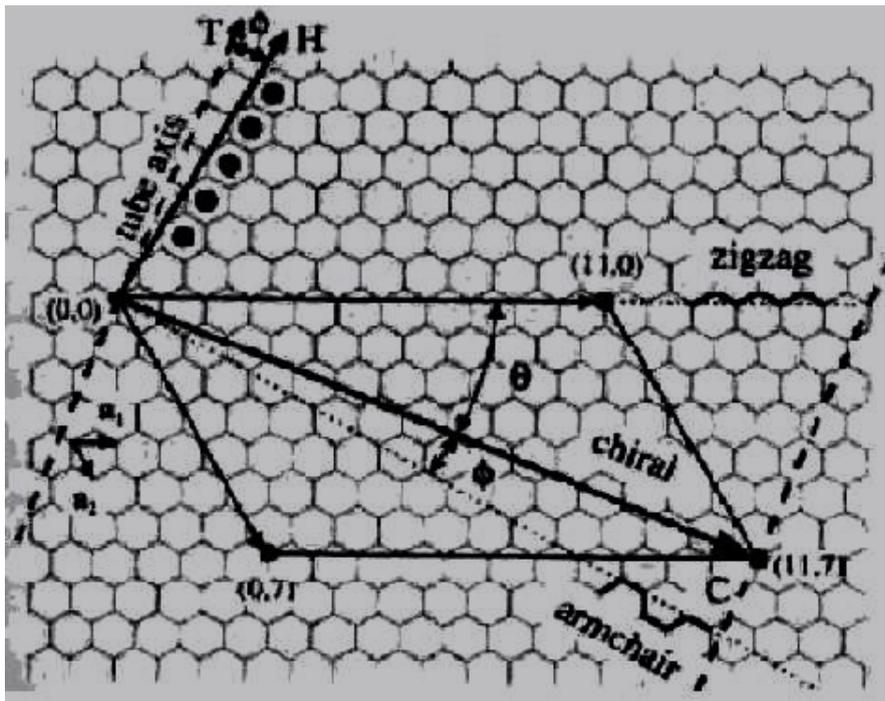
奈米碳管可分為兩種，單層壁及多層壁的奈米碳管。單層壁的奈米碳管是由一層石墨層所構成，而多層壁的奈米碳管則是由二至數十層同

心軸的石墨層所構成，其石墨層間距是 0.34 奈米，如同樹木的年輪一般，但軸心呈現中空狀。

#### 1.4.1. 奈米碳管的特性

奈米碳管 ( carbon nanotube ) 是指碳碳之間以  $sp^2$  的方式鍵結成單層或多層的石墨層，捲曲成直徑 1 奈米至 50 奈米間的管狀中空的結構。奈米碳管的種類，主要可分為單層( SWNTs )與多層( MWNTs )兩種形式。奈米碳管具有金屬導體與半導體的特性，另外在機械性質上亦具有特殊的性質。奈米碳管可看成由石墨原子平面捲起來的圓筒，其原子排列方式可以以座標 ( n, m ) 來表示。圖 1-4-1 顯示奈米碳管的對稱性以及各種型態的結構。

(A)



(B)

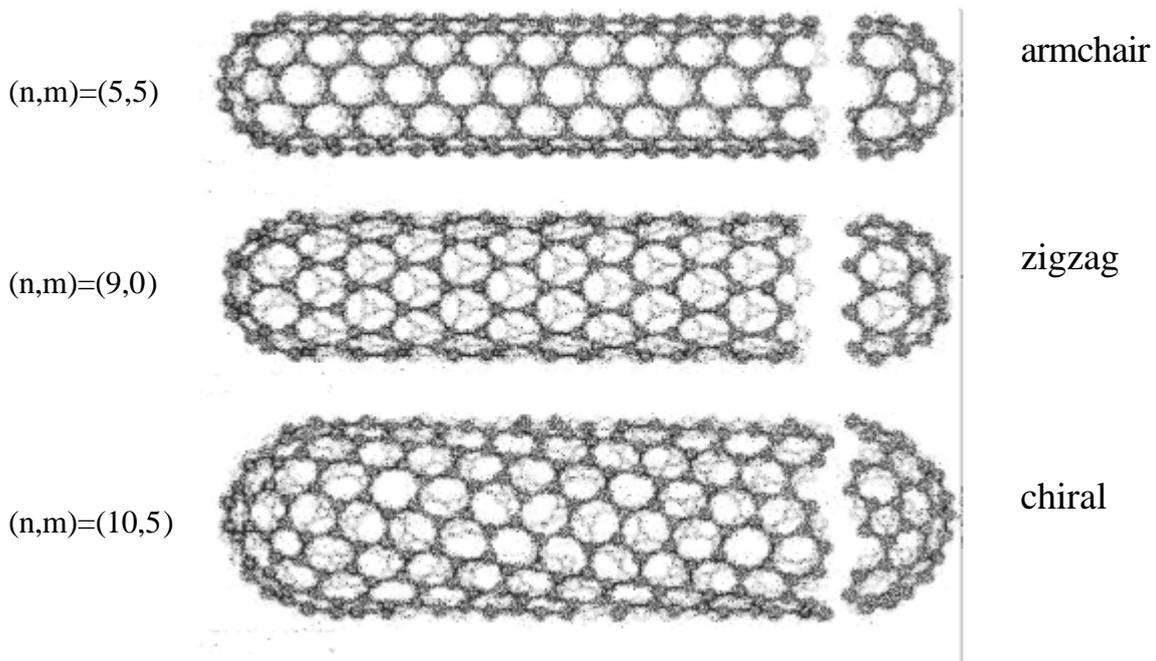


圖 1-4-1 (A)奈米碳管的對稱性；(B)奈米碳管的扶椅型( armchair )、拉鍊型( zigzag )、與對掌型( chiral )結構示意圖 [8]。

而只要改變原子的座標排列結構，奈米碳管可以從導體變成半導體，所以可以應用在各種電晶體、導線或電子元件上。而奈米碳管最大的特色，在於它的性質穩定，具有高強度、高彈性、熱傳導性、導電性等等。例如奈米碳管的熱傳導性，幾乎與鑽石一樣，如果能夠拿來做為電路，可以在緊密的空間內，把產生的高熱量有效地排出。另外，奈米碳管的超強彈性，使得它彎曲 90 度都不會折斷。

#### 1.4.2. 奈米碳管合成方法

奈米碳管的合成方式有許多種，大致可區分為幾種類型：1. 石墨電極直流電弧放電沉積法 [9]、2. 雷射蒸發沈積法 [10]、3. 化學氣相沈積法 [11] 等，每種方法所生成的奈米碳管除品質形貌與數量均不盡相同外 [12]，成長機制也各異。而催化劑對奈米碳管的生成具有決定性的影響，研究顯示包括催化劑的濃度、前驅體、種類、粒徑大小或者催化劑是否為合金都會影響奈米碳管的生成。本文使用的是商用多壁奈米碳管，以化學氣相沉積法製得。

#### 1.4.3. 奈米碳管的應用

奈米碳管可能的應用，包括製造顯示器（例如場發射式顯示器）、飛機或太空梭的複合材料、電池、超高速電腦晶片、超導材料、儲氫

材料 生物醫學等 而在催化領域之應用也逐漸廣泛, 例如 Rh/MWNTs 應用在肉桂醛的氫化反應, 其催化活性高於 Rh/C 觸媒三倍 [13]; 在一氧化氮的分解反應比 Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒具有更高轉化率 [14]; 而環己醇之脫氫反應, Co/MWNTs 之催化活性與環己酮選擇率皆略高於 Co/C 觸媒 [15]。透過奈米碳管之吸附性質, 進行酸洗氧化, 使其表面具有含氧官能基(如-OH or -COOH), 易於吸附含浸之金屬, 促進金屬高度分散於碳管。此過程能得到奈米級金屬顆粒, 故能增加觸媒之活性點, 加速反應之進行 [16, 17]。另外, 奈米碳管本身具有導電性, 能改變負載金屬之電性, 使其吸附反應物分子之能力產生變化, 透過此變因可研究出最利於反應進行之條件。

### 1.5. 金屬氧化物之負載法

一般由於金屬氧化物本身之表面積小, 其活性受限, 故負載於較大表面積之載體, 使金屬氧化物能以小粒子之型態分散於載體上, 增加其活性位置。而不同的合成方法可影響金屬氧化物之顆粒大小、結晶型態與分散度, 與催化反應關係密切。

目前較簡易的方法為含浸法, 利用所需金屬鹽溶於水後, 將此溶液滴入所選用之載體, 直到完全濕潤, 其後經過乾燥與? 燒處理, 使

結晶水、銨根或其他官能基充分移除，獲得相關的觸媒。如 Co-Fe/MWNTs，可應用於 CO 的氧化反應，以含浸法合成之觸媒較具催化活性，反應傾向形成 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 與 C<sub>5</sub> 之烯類。而利用奈米金屬氧化物與乙醇形成懸浮液，沉澱於載體上，其觸媒活性較含浸法差 [18]。

共沉澱法則是利用兩種不同的鹽類水溶液混合，經加熱處理後形成所需觸媒，其金屬氧化物之分散度與顆粒大小往往優於含浸法。在文獻 [19]中，Mo-Sn 觸媒透過共沉澱法可得到顆粒大小約 3 nm 之 MoO<sub>3</sub>，且隨著 MoO<sub>3</sub> wt.% 提高，可幫助 SnO<sub>2</sub> 均勻分散，使比表面積大幅提高；而以含浸法所得之顆粒約為 9 nm，觸媒比表面積變化不大，且在分散度上表現不如共沉澱法。此外，共沉澱法使 MoO<sub>3</sub> 多以四配位單層結晶存在，比含浸法之六配位結晶，其活性高出 10 倍以上，故應用於醇類氧化反應時，可生成二級產物的有機酸。不過本文所用之載體為奈米碳管，無法以鹽離子型態存在，故還是使用含浸法合成。

其他含浸例子如 Fe/MWNTs 其金屬顆粒大小約在 5~15 nm；Co/MWNTs 在低於 1 wt.% Co 下，顆粒小於 10 nm；2 wt.% Co 以上，其顆粒約在 25~35 nm；還有鈮、鉑、金、銀分別含浸在 MWNTs 上，其金屬顆粒大小為 7、8、8、17 nm [16]。負載之金屬或金屬氧化物若顆粒越小，通常分散度越好，且與載體間作用力越穩固，這部份常

反映在導電性、還原力或酸鹼性質等等。另外，載體本身預先處理，也會改變觸媒本身結構。以 MWNTs 為例，預先經過酸化或高溫通氧環境下，可使載體本身具備含氧官能基，因而含浸之金屬離子可充分與這些官能基結合，故分散情形相當良好。在 Pt/MWNTs 上，其金屬顆粒下降至 2.6 nm，其他金屬之負載情形也常在 5 nm 以下，應用於催化反應之效果良好 [20-23]。

## 1.6. 醇類氧化反應之文獻回顧

醇類經氧化後得到一級產物醛類，再次氧化，則生成二級產物有機酸類，而過程中伴隨著  $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$  或  $CO_2$  等副產物，若反應環境過於劇烈(如高溫下)，則  $H_2$ 、 $CO$  與  $CO_2$  會變成主要產物。因而選擇適當的觸媒與反應條件是控制產物分佈的關鍵。由前人的研究可知，在低溫下，醇類反應物以兩種方式吸附於觸媒上，一種為醇類分子以物理性吸附在觸媒表面，此方式受立體障礙限制；另一種為化學吸附使觸媒表面形成 metal-alkoxy ( $M-O-R$ )，此形式較為穩定，故高溫下則多為化學吸附的方式存在。而金屬氧化物與載體 ( $M-O-Support$ ) 之鍵結控制觸媒本身之活性。

在甲醇氧化反應的文獻中，利用鐵鉬觸媒  $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ，反應溫度 250-300 °C，壽命可長達一年。雖然轉化率可高達 97.5%，但缺點包括甲醛選擇率僅有 37%，且使用固定床可能壓碎觸媒 [2]。同樣的反應以 15wt.%  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  為觸媒，反應溫度 300 °C，W/F 為 100 g.h/mol，甲醇轉化率達 94.6%，甲醛選擇率可提升至 67.2%，其他副產物則包括 CO (21.1%)、 $\text{CO}_2$  (1.3%)、二甲基醚 (8.4%) 與甲酸甲酯 (2.0%) [24]。此過程中甲醛也參與氧化反應，但在吸附的競爭過程中，水容易取代甲醛吸附於觸媒活性位置，造成毒化現象，故甲醛繼續氧化之比例相當小，此為高選擇率之原因。

Sn-Mo 系列之催化劑進行醇類氧化反應，會生成醛類、不飽和碳氫化物、酯類與酸類。如以含浸法合成之 5.6 wt.%  $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$  進行乙醇氧化反應，在反應溫度 210 °C，WHSV 為  $11,520 \text{ h}^{-1}$ ，乙醇轉化率將近 100%，在選擇率部分，乙醛約 75%，乙酸 11%，二氧化碳 10%，乙酸乙酯 4%，以及少量乙烯；若以共沉澱法合成之 9.1 wt.%  $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$  進行反應，在相同環境下，轉化率 100%，乙酸之選擇率可提高兩倍以上 [19]，這部分之差異與載體上  $\text{MoO}_3$  之配位結晶有關，若  $\text{MoO}_3$  以單層四配位結晶存在，其活性比六配位結晶要高出 10 倍，因此氧化能力高可使乙醛進一步生成乙酸。這類型觸媒屬結構敏感性觸媒，故合成之方法明顯影響產物的選擇率。另外以  $\text{TiO}_2$ ，

ZrO<sub>2</sub> , MnO 與 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 為載體的觸媒，在甲醇催化上皆有不錯的活性 [25]。而觸媒本身所具有之結晶結構與酸鹼性會影響產物之分佈，以 MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 觸媒為例，在甲醇氧化反應中，MoO<sub>3</sub> 單層結晶之位置易生成甲醛、甲酸甲酯與二甲氧基甲烷( dimethoxy methane )，這部分屬氧化還原活性點；在觸媒本身之酸性點位置則易產生乙醚；鹼性點位置則產生 CO 與 CO<sub>2</sub> 等氣體 [25]。

目前文獻大多探討短鏈碳醇類的氧化反應，缺乏以 MoO<sub>3</sub> 為主體觸媒催化長鏈碳醇類或芳香族醇類之報導，其他相關金屬觸媒如 Ag、Ru、Re 等，則對多種醇類氧化進行過探討 [26-28]。本論文進行長鏈碳醇類氧化之研究，討論觸媒結構與酸性質對產物分佈之影響。

## 1.7. 研究動機與目的

MoO<sub>3</sub> 負載在 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MCM-41、MgO、active carbon 等載體上，進行氧化反應已有許多文獻記載，但以碳管為載體明顯少見，故本文希望藉由碳管之特性(如導電性幫助負載金屬之分散 [27])改變觸媒本質，探討其結構變化與酸鹼性質，利用十二醇氧化反應做測

試，希望能收到良好的成效。另外在經濟價值上，氧化後產物十二烯與十二醛其價格皆高出十二醇數倍，也是研究動機之一。

本論文研究方向包括(1)購買多壁奈米碳管( MWNTs )，將其含浸不同含量的 Mo ( 2.6-25 Mo/MWNTs )；(2)以  $\text{SiO}_2$  與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  為載體製備 5.3 Mo/ $\text{SiO}_2$  或 5.3 Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；(3)利用鉀改質使觸媒本身酸性改變，鑑定各類觸媒之性質；(4)利用這一系列觸媒進行十二醇氧化反應，改變反應溫度、W/F 值、空氣流速 K 與 Mo 的含浸重量百分比等條件，探討反應的合適條件以及反應結果與觸媒性質之關聯。