

第二章 實驗

2.1. 觸媒簡稱

為了方便提及本論文使用之觸媒，文中將用簡寫代號闡述，以下先說明觸媒與反應試劑之簡寫代號。本文所使用之載體為購買來之多壁奈米碳管 (multi-walled carbon nanotube)，表示為 MWNTs，並含浸多種不同比例的鉀、鉬金屬鹽類溶液於 MWNTs，標示為 Y K/X Mo/MWNTs，其中 Y 與 X 皆為重量百分比單位(wt.%)。

反應所使用觸媒載體之簡稱如下：

多壁奈米碳管 (multi-walled carbon nanotube)：MWNTs

二氧化矽 (Silica)：SiO₂

奈米級 γ -氧化鋁 (nano γ -alumina)： γ -Al₂O₃

2.2. 實驗試劑

2.2.1. 金屬鹽類溶液

(1) 鉬酸鹽 (Ammonium molybdate tetrahydrate)：Aldrich 公司產品，分子式 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，F.W. = 1235.86。

(2) 醋酸鉀 (Potassium acetate)：Riedel-deHaën 產品，分子式

CH_3COOK , F.W. = 98.14。

去離子水：使用 Syborn/ Barnstead NaNO II 製造去離子水。

2.2.2. 反應物試劑

- (1) 十二醇 (1-dodecanol) : Aldrich 公司產品 , 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$, F. W. = 186.34 , 純度大於 98 %。
- (2) 甲苯 (toluene) : Scharlau 公司產品 , 分子式 C_7H_8 , F. W. = 92.14 , 純度大於 95%。

2.2.3. 反應用之商用觸媒

- (1) 多壁奈米碳管 (multi-walled carbon nanotube) : 東成昌股份有限公司產品 , 管徑為 20-40nm , 管長 5-15 μm , 純度 95% , 黑色粉末狀。
- (2) 二氧化矽 (Silica, fumed) : SIGMA 公司產品 , F. W. = 60.09
- (3) 奈米級 γ -氧化鋁 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) : Aldrich 公司產品 , F. W. = 101.96

2.2.4. 鑑定產物的試劑

1. 十二烯 (1-dodecene) : Alfa Aesar 公司產品 , 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$, F. W. = 168.32 , 純度 95%。
2. 十二醛 (dodecanal) : Acros 公司產品 , 分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$, F. W. = 184.32 , 純度 96%。

2.2.5. 其他實驗試劑

氮氣(N_2)：東洋氣體公司，純度 99.99 %。

氫氣(H_2)：東洋氣體公司，純度 99.99 %。

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

一氧化碳(CO)：東洋氣體公司，純度 99.99 %。

氦氣(He)：東洋氣體公司，純度 99.99 %。

空氣(Air)：東洋氣體公司，純度 99.99 %。

2.3. Mo/MWNTs 的製備

製備方法：

分別取 0.047 克、0.097 克、0.204 克、0.325 克及 0.46 克的鉬酸銨(Ammonium molybdate tetrahydrate)，各別加入 3mL 的去離子水使其完全溶解，再將溶液分別滴入 1 克的 MWNTs 使其潤濕，靜置風乾後移入 110 °C 烘箱乾燥 12 小時後，置入高溫爐中以 2 °C/min 升溫至 350 °C 燒 2 小時，製備成五種不同比例之 X Mo/MWNTs，X = 2.6、5.3、11.1、17.6、25 wt.%，重量百分比計算為 Mo 與 MWNTs 之比值，非 Mo 與 Mo/MWNTs 之比值。

2.4. Mo/SiO₂ 與 Mo/ -Al₂O₃ 的製備

取 0.097 克的鉬酸銨(Ammonium molybdate tetrahydrate), 加入 3 mL 的去離子水使其完全溶解, 再將溶液分別滴入 1 克的 SiO₂ 或 -Al₂O₃ 使其潤濕, 靜置風乾後移入 110 烘箱乾燥 12 小時後, 置入高溫爐中以 2 /min 升溫至 350 ? 燒 2 小時, 製備成 5.3 Mo/SiO₂ 與 5.3 Mo/ -Al₂O₃。

2.5. K/Mo/MWNTs 的製備

取 0.025、 0.051 克的醋酸鉀(Potassium acetate), 加入 3 mL 的去離子水使其完全溶解, 再將溶液分別滴入 1 克的 11.1 Mo/MWNTs 使其潤濕, 靜置風乾後移入 110 烘箱乾燥 12 小時後, 置入高溫爐中以 2 / min 升溫至 350 ? 燒 2 小時, 製備成 1 K/11.1 Mo/MWNTs 與 2 K /11.1 Mo/MWNTs, 其重量百分比皆為 K 或 Mo 與 MWNTs 之比值。

2.6. 實驗儀器

- (1) 電子數位流量計: model ADM-1000, J & W 公司產品。
- (2) ? 燒爐: Thermolyne 48000, 美國 Thermolyne 公司產品。

- (3) 自動物理吸附儀：System ASAP 2020，Micromeretics 公司產品。
- (4) 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）。
- (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) 熱重分析儀（TGA）：TG/DTA 6200，日本 S 公司產品
- (7) 脈衝式化學吸附儀：Micromeretics Pulse ChemiSorb 2750。
- (8) 微量注射器：model 100，Stoelting 公司產品。
- (9) 固定床流動型反應器：本實驗室裝設。
- (10) 氣相層析儀：型號為 HP 5890。使用火焰離子偵測器，層析管柱為 HP-5（30m × 0.32mm × 0.25 μ m）。
- (11) 數據積分處理系統：SISC，訊華公司產品。
- (12) 高解析度場發射掃描式電子顯微鏡（FE-SEM）：JEOL JSM-7000F，日本製（東海大學化工系）。
- (13) 穿透式電子顯微鏡（HR-TEM）：JEOL JEM-2100，日本電子公司產品（東海大學物理系）。
- (14) 底片掃描器：EPSON V500 PHOTO

2.7. 觸媒性質鑑定

2.7.1. 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 2-7-1),直到現在利用電子顯微鏡觀察試片影像的解析度已非常高,可以清楚的觀察起伏程度較大的樣品。場發射掃描式電子顯微鏡除了跟傳統掃描式電子顯微鏡相同地可觀察物體之微結構外,它由於高電場所發射之電子束徑小,亮度高,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,電子束會與標本的電子雲交互作用,釋出低能量電子。這些低能量電子隨即受帶電的二次電子偵測器所吸引,而進入偵測器中;這樣的過程每秒數以百萬次計,每一次的記錄即對應到該物品表面上的一個畫素,其產生之畫素顯現出試樣表面形貌(Morphology)。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及形態。

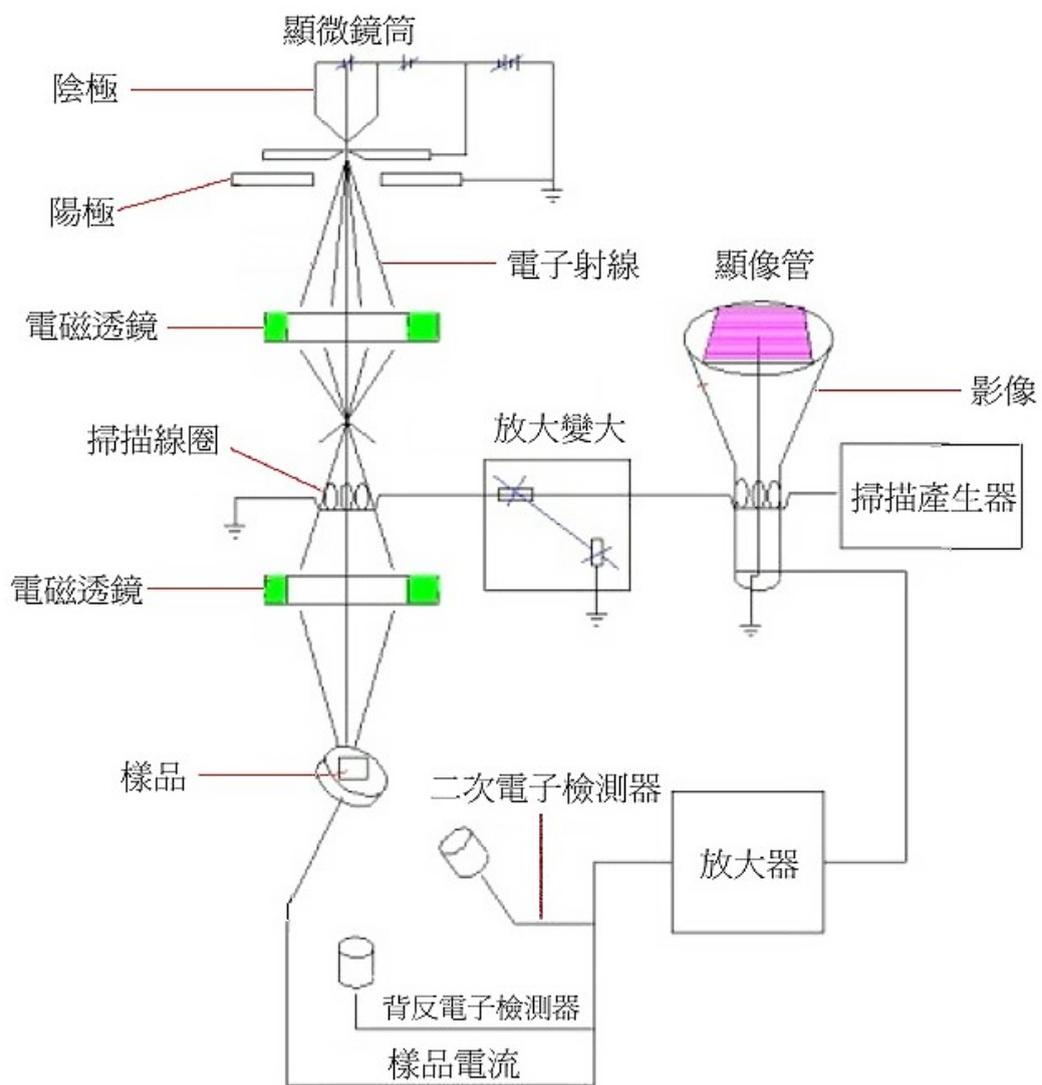


圖 2-7-1 掃描式電子顯微鏡基本構造圖 [29]

2.7.2. 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope , TEM)

TEM 是唯一能同時解析材料形貌、晶體結構和組成成份的分析技術，也是在實驗進行中，唯一能看到分析物的實像和判斷觀察晶向的技術。其原理是利用高能電子照射樣品，產生穿透電子、反射電子、二次電子及 X 射線等，經由電子穿透或反射而讓偵測器接收，得到樣品的結構。如圖 2-7-2。若樣品含有較多電子的原子，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與顆粒大小。

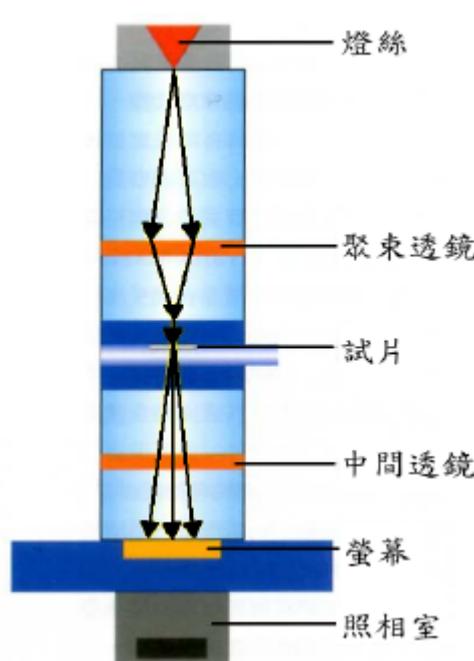


圖 2-7-2 穿透式電子顯微鏡的結構 [30]

2.7.3. 觸媒比表面積、孔洞體積與孔洞大小測定

吸附等溫曲線型式隨吸附劑(觸媒)性質不同而相異，大致上可分為五大類型，其型式可參考圖 2-7-3。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 2-7-3 中可觀察到五種型式之氣體吸附量均隨著氣體分壓的上升而增加，而在某一壓力點達到單層吸附飽和，才漸漸轉為多層覆蓋，最終改變為凝結相。

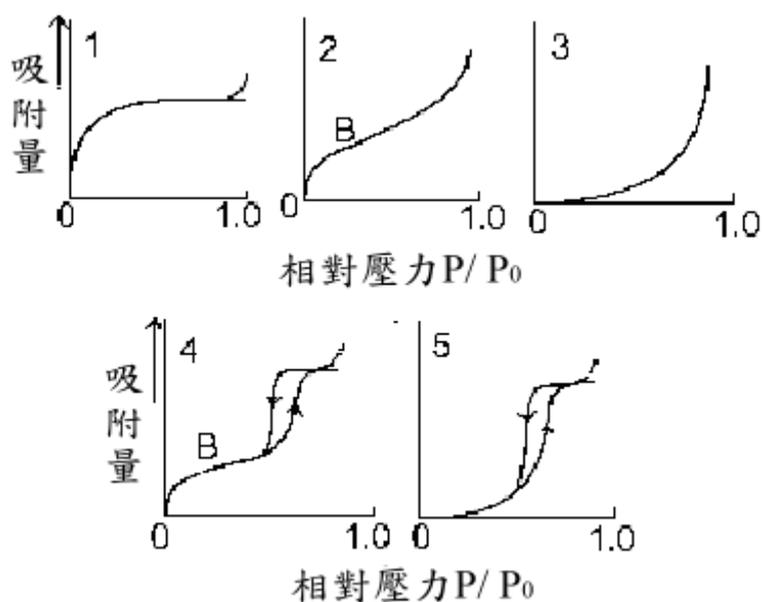


圖 2-7-3 五種類型之吸附等溫曲線【1】

此五種類型隨著觸媒孔洞大小所產生的吸附而異，通常觸媒孔洞大小分類為小於 2 nm 的微孔 (micropore)、2-100 nm 的中孔 (mesopore)

以及大於 100 nm 的巨孔(macro-pore)，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 [1]：

Type I：典型微孔型固體的吸附等溫曲線，又稱作蘭格米奧型式 (Langmuir type)。這種現象是在相對壓力值遠小於 1 的時候，吸附氣體已將所有孔洞填滿。因此，漸近線所代表的值等於微孔洞之體積。這種吸附型式常見於含微小孔洞的多孔性物質如活性碳、矽膠和沸石等。

Type II：典型無孔型固體的吸附等溫曲線，有時亦被稱作乙型 (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 B 代表吸附氣體覆蓋滿單層。

Type III：無孔型固體或巨孔型固體的吸附等溫曲線，吸附等溫曲線呈凹型，沒有類似第二類型中的 B 點，在一定強度的相對壓力下，吸附量才會大增。這種型式的等溫線很少，只有在吸附力薄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)所潤濕，使得吸附力較弱。

Type IV：典型中孔型固體的吸附等溫曲線，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 值增加時，會先有單層吸附飽和之 B 點出現，相對壓力持續增加，則會有毛細管凝結現象 (capillary condensation) 發生，使吸附量大增而產生遲滯現象，其遲滯曲線可用來分析觀察孔徑分佈。一般工業上所使用之觸媒屬此類型。

Type V：中孔型固體或微孔型固體的吸附等溫線，此型與 **Type IV** 相似，有遲滯現象，但不具有單層吸附飽和之 B 點。此型式的吸附等溫線很少見。

一般而言，Type IV 與 Type V 較常出現遲滯迴路 (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。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 [2]。

比表面積的大小對觸媒之催化性而言是重要的特性，觸媒的比表面積愈大，其活性點可能就愈多。一般對大比表面積觸媒的選擇，多採用多孔性物質，而量測多孔性固體觸媒之總比表面積涉及到吸-脫

附基本原理。藉由吸附劑與吸附質間的交互作用，測定吸附劑量，加以換算後可得到比表面積。

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)是常見的量測比表面積方法，在 1938 年由布蘭奈爾 (Brunauer)、艾曼 (Emmett) 和泰勒 (Teller) 所提出。此法是延續 Langmuir 的單層吸附模式而推算至多層吸附現象。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 (6.0224×10^{23} molecules mol^{-1})

A_m ：被吸附物分子的截面積，氮氣的值是 0.162 nm^2

V_M ：單層吸附之氣體體積

V_{mol} ：氣體莫耳體積

根據 B. E. T. (Brunauer-Emmett-Teller) 原理，利用氮氣等溫吸附-脫附儀測得氮氣的吸附量，進而算出觸媒的比表面積。裝置圖如圖 2-7-4。另外，用氮氣等溫吸附-脫附儀也可測得觸媒孔洞大小與體積，此物理量可讓我們了解當進行催化反應時，反應物分子擴散進入觸媒內部孔洞的難易程度以及能乘載之數量。本篇觸媒前處理在真空下加熱 200 [31]，去除水份雜質，然後在 77 K 的液態氮環境下進行分

析，在此溫度下，氮氣分子最能充分吸附於樣品表面。

對於較小孔隙的孔洞體積測量，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。以 BJH (Barrett- Joyner- Halenda)方法及 Kelvin 方程式作為厚度計算式的條件下分析各樣品的脫附曲線，得到

$$V_p = (L_p)[D_{avg}/2]^2 10^{16} \text{ cm}^2/\text{A}^2$$

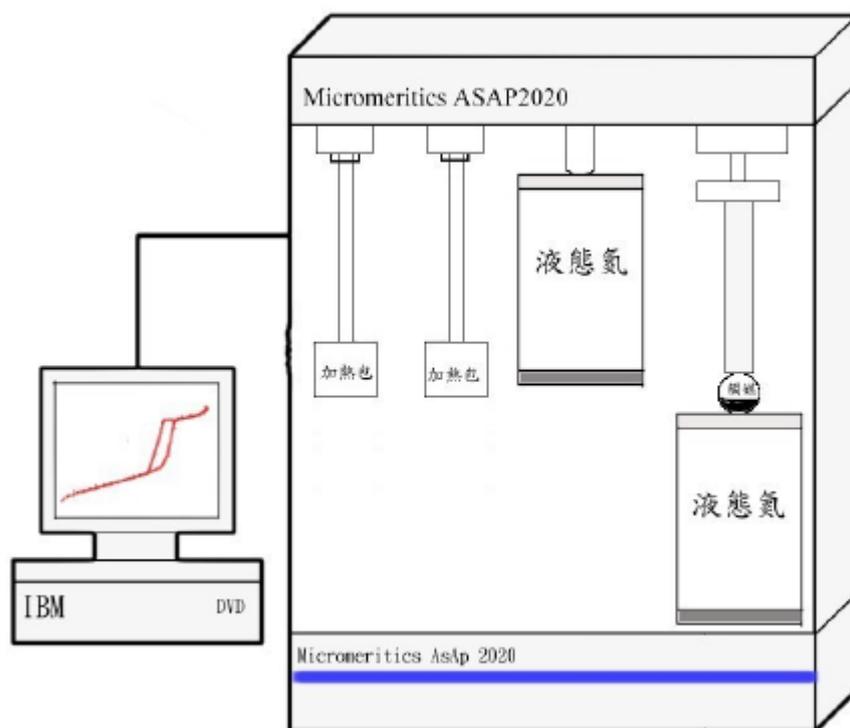
其中 V_p ：孔洞體積

L_p ：孔洞長度

D_{avg} ：平均孔洞直徑

A：被吸附物係數；取自 BJH 吸附表

(a)



(b)

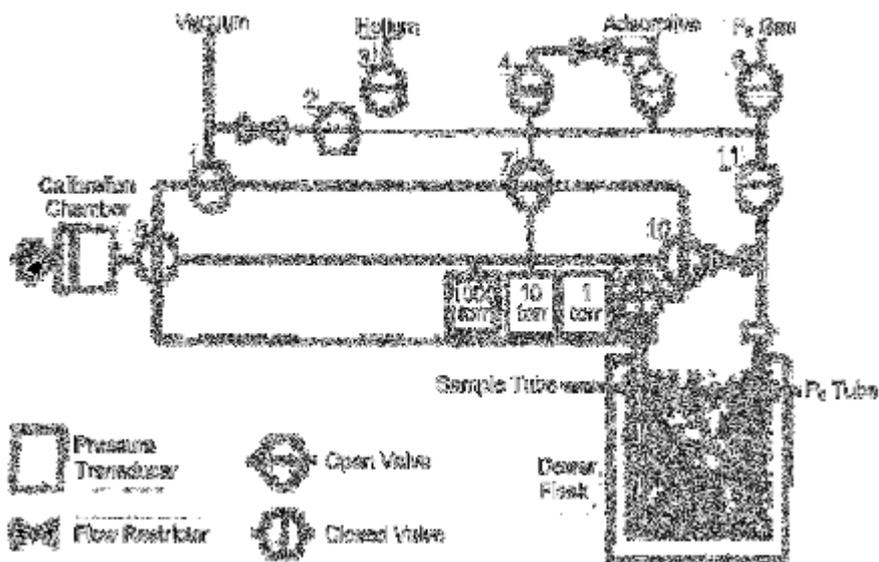


圖 2-7-4 氮氣等溫吸附-脫附儀。(a)儀器外觀之全貌；

(b)儀器內部解析圖 [32]

2.7.4. 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 2-7-5 [33]。X 光是短波長的電磁輻射 , 波長(1Å)與原子大小相當 , 易對晶格產生繞射。藉由 X 光射線打到原子內磁場中會產生繞射現象 , 可用公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 表示 , 另外還有下列關係式

$$d = a_0 / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

其中 λ 為 X 光射線之波長 , a_0 為單位格子之邊長 , (h, k, l) 為 miller index , d 為原子間距 , 故由某一角度以 X 射線打入可求得 d 值 , 而由 d 值可了解原子間距與角度 , 進而得知其結構 [1]。

本論文實驗中以 Cu-K α 射線為光源 , 波長 1.54 Å , 工作電壓為 40 kV , 工作電流為 30 mA , 掃描速度為 4 deg/min , 掃描範圍介於 10 ° - 70 ° , 由所得圖譜的繞射位置與強度來偵測觸媒的結構性。

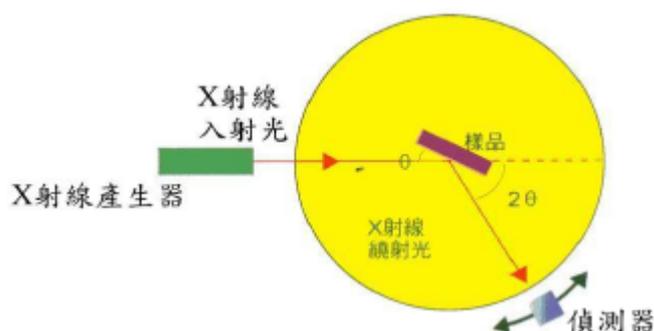


圖 2-7-5 X 射線繞射儀構造 [33]

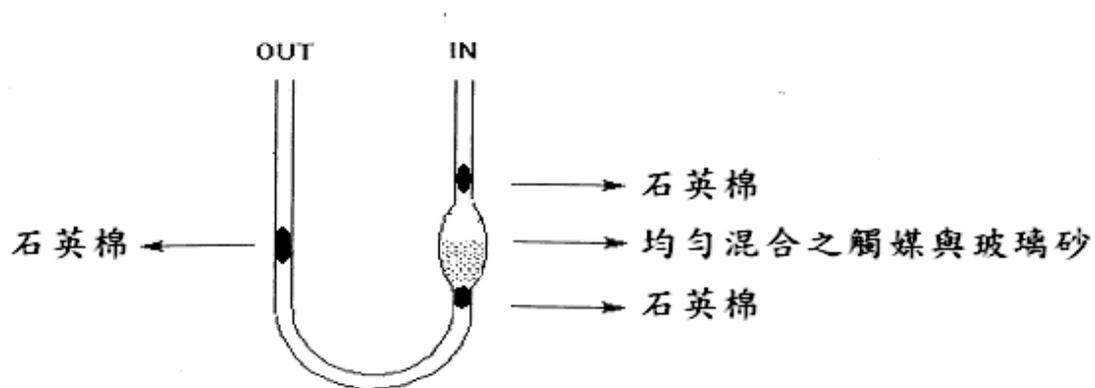
2.7.5. 觸媒酸性質的測定

？ 了瞭解觸媒表面酸性點吸附鹼性氣體的特性，利用溫度程控脫附儀（Temperature Programmed Desorption, TPD）來測量，如圖 2-7-6(b)。依程式升溫過程將吸附在觸媒上的鹼性氣體（ NH_3 ）脫附出來，鹼性氣體吸附在觸媒酸性點上的吸附力量不同，在升溫過程中鍵結力較弱的物理吸附會先脫附出來，而鍵結力較強的化學吸附則待溫度持續上升至較高的溫度時才開始進行脫附，脫附之氣體量由記錄器（TCD）偵測，如此即可得觸媒酸性的強弱及酸量的多寡。實驗操作步驟如下：

- (1)稱取 0.1 克的觸媒倒入 U 形管中，如圖 2-7-6(a)，將 U 形管置於加熱爐內，如圖 2-7-6(b)。
- (2)通入 30ml/min 的氮氣，以每分鐘 10 之速率由室溫開始升溫至 400 ，並持平 1 小時再降溫，目的是將觸媒吸附的水分及雜質氣體完全去除。
- (3)降至室溫後，以脈衝方式注入 NH_3 ，每一次注入 10 ml，直到訊號顯示觸媒充分吸附氨氣達到飽和。
- (4)升溫至 110 持平 30 分鐘，再以每分鐘 10 之速率升溫至 400 ，於 400 維持 1 小時直到脫去化學吸附之氣體；TCD 偵測溫度為 100 ，偵測電流為 90 mA，其訊號由記錄

器記錄之。

(a)



(b)

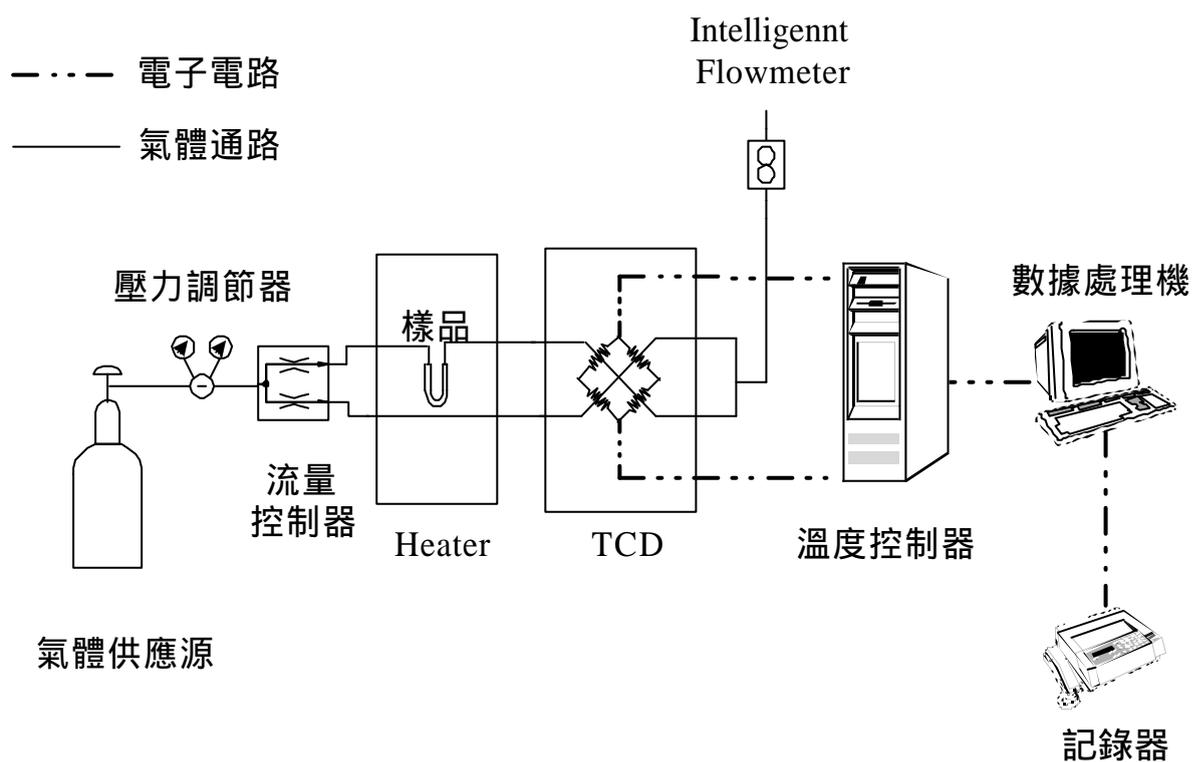


圖 2-7-6 (a) TPD 實驗裝填觸媒之 U 形管裝置圖

(b) TPD 儀器裝置圖

2.7.6. 金屬分散度測定

化學吸附法常用來測量金屬分散度和分析氣體吸附量的方法，可由量測結果推測金屬顆粒在觸媒載體上的分佈情形。量測過程必須先用氫氣將觸媒上的金屬氧化物還原成活性狀態（activated）的金屬顆粒，其金屬表面原子常能吸附氫氣、氧氣、一氧化碳等氣體，而這種吸附過程就稱為化學吸附（chemisorption）。由化學吸附的係數和測得的氣體消耗量，可計算出觸媒的金屬分散度。實驗裝置如圖 2-7-7，操作步驟如下：

- (1)先稱 U 形管空重，並稱取觸媒 0.1 克倒入 U 形管中，通入為載流氣體的氫氣 30 ml/min，升溫至 150 持平 1 小時，目的是要除去觸媒所吸附的水分。
- (2)拆下 U 形管並用橡皮栓堵住 U 形管兩端，稱其總重並減去 U 形管空重，所得的觸媒淨重可換算觸媒的金屬含量。
- (3)裝回 U 形管，載流氣體換成 30 ml/min 的氫氣，並將溫度升至 500 之後，持平 1 小時進行還原。
- (4)將氫氣改換回氮氣，氣體流速仍為 30 ml/min，等待一段時間除去物理吸附的氫氣。將溫度降至 40 ，開始以脈衝方式注入定量的一氧化碳直到吸附飽和，吸附的量由記錄器記錄之。

金屬分散度的計算方式如下：

$$\text{分散度} = [\text{氣體吸附量}(\text{mol}) \times \text{吸附係數} / \text{觸媒中的金屬含量}(\text{mol})] \times 100\%$$

若吸附氣體為氫氣，則吸附係數為 2；若吸附氣體為一氧化碳，則吸附係數為 1 [34]。本實驗室採用後者，因此，公式中的吸附係數用 1 代入，即鉬對一氧化碳的吸附係數為 1。

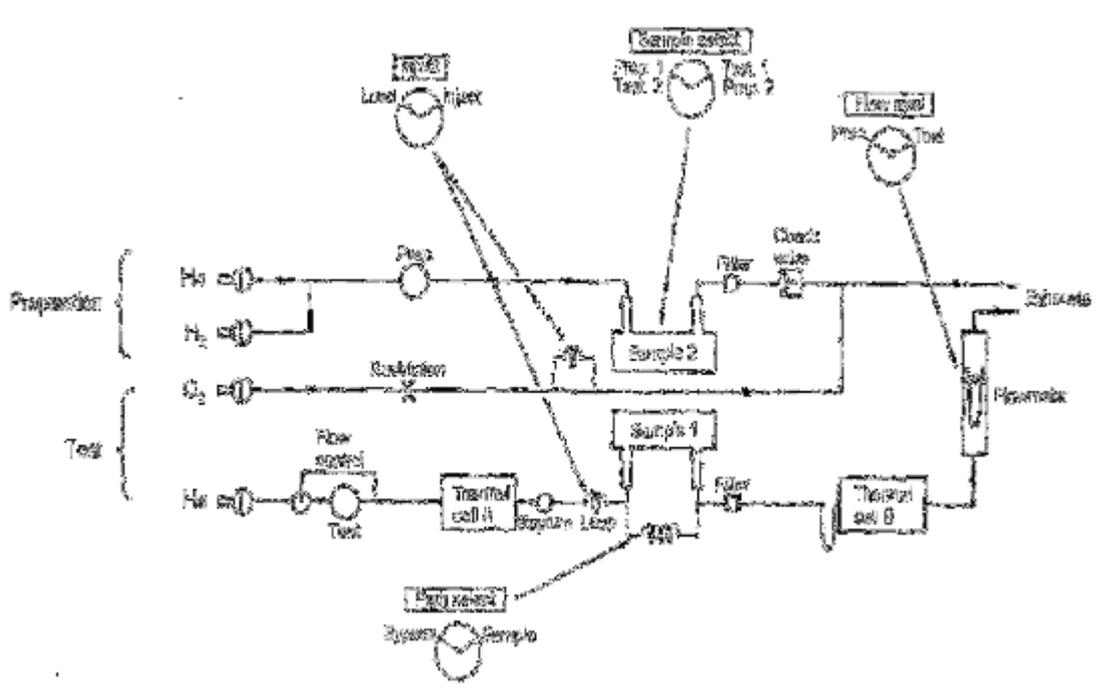


圖 2-7-7 脈衝式化學吸附裝置圖

2.7.7. 熱重散失與觸媒吸放熱情形之測定

熱重量分析儀(Thermogravimetric Analyzer, TGA)是用於量測樣品材料在特定溫度條件下其重量變化情形的儀器。原理是將樣品置於一個可透過程控式升降溫的加熱爐中，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、氧化溫度時，樣品會因為蒸發、裂解、氧化而造成重量的損失，記錄樣品隨溫度或時間的重量變化，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特性 [35]。本實驗室所使用儀器為 TG/DTA 6200，還可測定樣品隨程式升溫之能量吸放熱情形。

實驗過程如下：

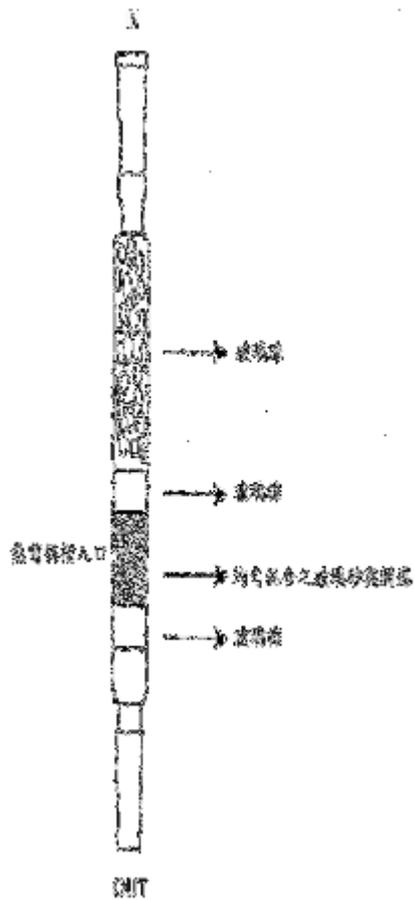
稱取 5 毫克的觸媒，置於歸零後的白金盤中，在空氣環境下升溫速率為 10 /min，起始溫度為 50，終點溫度則為 1000，由記錄器連續記錄其重量與能量的變化情形。

2.8. 催化反應

2.8.1. 十二醇在固定床流動反應器之氧化反應

- (1) 取適量的觸媒與玻璃砂依比例(觸媒：玻璃砂 = 1：10)均勻混合，裝入玻璃反應管中，如圖 2-8-1(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 2-8-1(b)。
- (3) 通入 60ml/min 氮氣並同時升溫，到達 400 後持平 1 小時，此步驟可除去水分與雜質。
- (4) 將氮氣關閉後，接著通入 60ml/min 空氣持平 1 小時。
- (5) 利用微量注射器將反應物進料於反應管中，控制氧氣(空氣)與十二醇莫耳比為 10，在實驗設定之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-5)下方收集液體產物。
- (6) 將收集之液體產物注入氣相層析儀中進行分析，如圖 2-8-2。

(a)



(b)

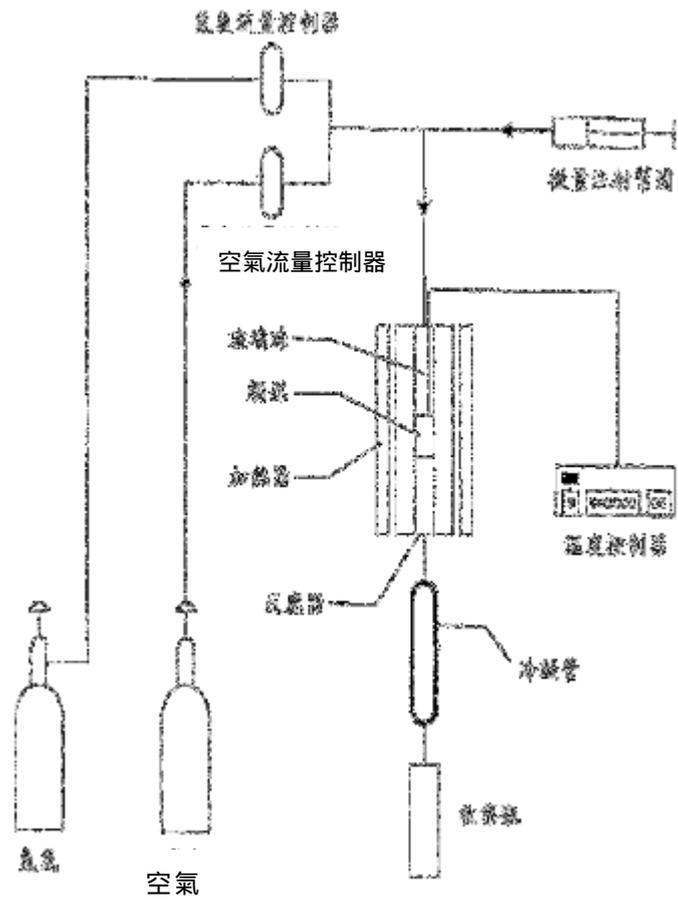


圖 2-8-1 催化反應裝置圖。(a) 反應管裝置圖；(b) 催化反應裝置

圖

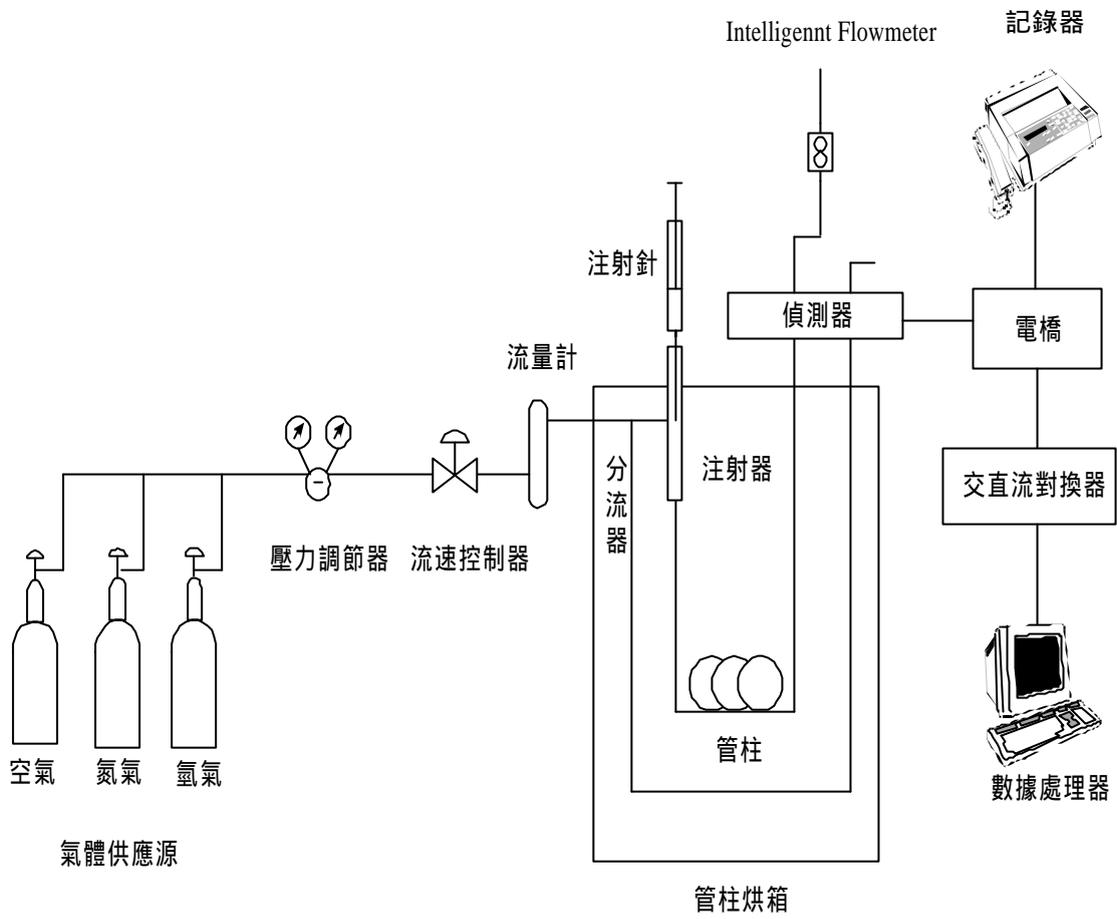


圖 2-8-2 氣相層析儀裝置圖

2.8.2. 產物的鑑定

本論文使用含浸不同比例之鉬金屬的 MWNTs 來探討十二醇之氧化反應。分析產物之 GC 條件以及各種反應物與產物之 FID 靈敏度因子分別列於表 2-1 至表 2-2。圖 2-8-3 為十二醇氧化反應產物之 GC 圖譜，dodecene 分為 3 支訊號峰，較高的一支經鑑定為 1-dodecene，另兩支為 cis- and trans-2-dodecene。

表 2-1 十二醇氧化反應之 GC 分析條件

| 氣相層析儀型號：HP 5890 | |
|-----------------|---|
| 分離管柱 | HP-5 (30m × 0.32 mm × 0.25 μ m) |
| 注射/ 偵測溫度 | 270/ 270 |
| 偵測器 | FID |
| 載流氣體 | 氮氣 |
| 氣體流速 | 60 ml/ min |
| 爐體溫度 | 起始溫度：100 (持平 1 min); 升溫速率：10 / min ; 最終溫度：225 (持平 3 min) |

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

| 催化反應 | 反應物與產物/分子量 | 滯留時間(min) Retention time | 相對靈敏度 Sensitivity |
|---------|------------|-----------------------------|----------------------|
| 十二醇氧化反應 | 十二醇/186.34 | 5.9 | 0.702 |
| | 十二烯/168.32 | 2.6 | 1 |
| | 十二醛/184.32 | 5.0 | 0.659 |

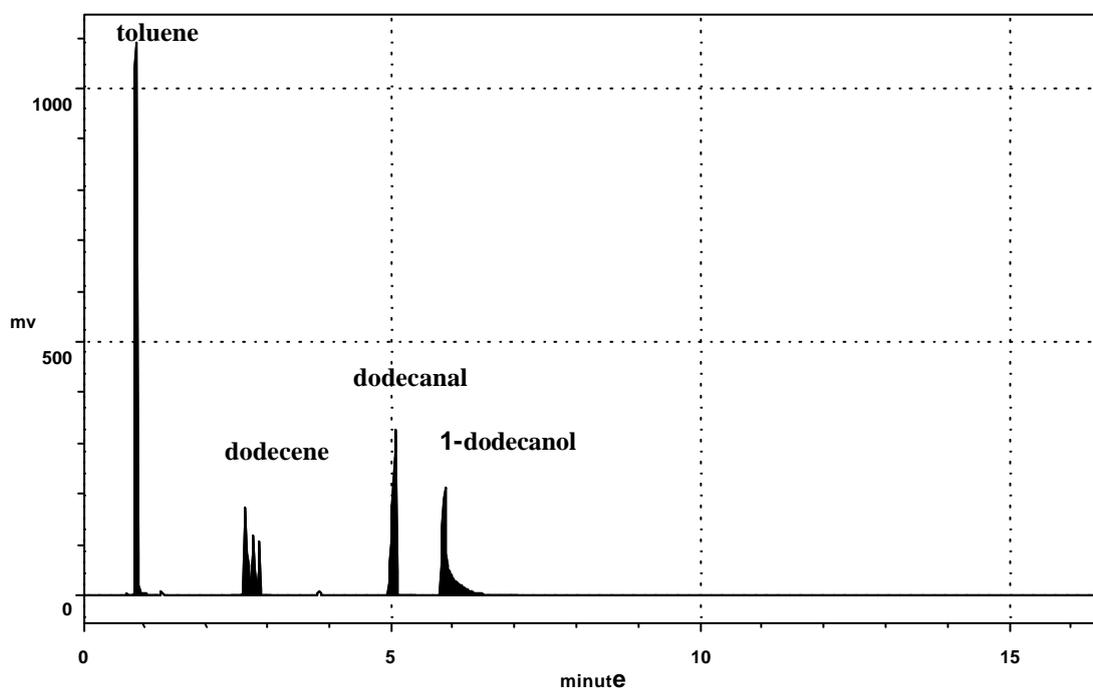


圖 2-8-3 甲苯為溶劑之十二醇氧化反應的 GC 圖譜