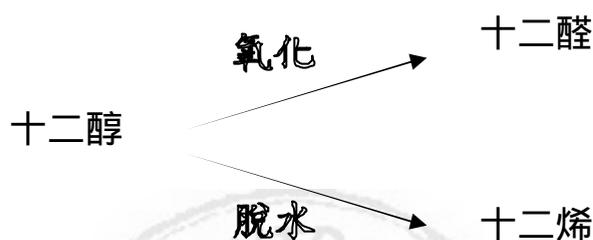


3.2. 十二醇在固定床流動反應器之氧化反應

十二醇經觸媒催化後之主要生成物為十二醛，而副產物為十二烯。利用金屬含量、反應溫度、接觸時間、空氣流速、活化溫度時間與載體的不同為變因，來探討對十二醇氧化反應之影響。由於反應物熔點為 24-27 ，在室溫上下，需溶劑存在使其維持液態，本篇使用甲苯為溶劑不參與反應。

十二醇催化反應方程式：



$$\text{十二醇之轉化率 (mol \%)} = \frac{\text{消耗的十二醇莫耳數}}{\text{進料的十二醇莫耳數}} \times 100 \%$$

$$\text{產物 X 之選擇率 (mol \%)} = \frac{\text{產物 X 的莫耳數}}{\text{消耗的十二醇莫耳數}} \times 100 \%$$

$$\text{產物 X 之產率 (mol \%)} = \frac{\text{產物 X 的莫耳數}}{\text{進料的十二醇莫耳數}} \times 100 \%$$

3.2.1. 金屬含量對十二醇氧化反應之影響

以甲苯為溶劑，使用 2.6 – 25 wt.% Mo/MWNTs (2.6 – 25 Mo/MWNTs)觸媒，氧氣/十二醇莫耳比為 10，反應溫度 300 來探討金屬含量對催化反應之影響。圖 3-2-1 顯示在 W/F 為 35.8 g·h/mol，空氣流速 60 ml/min，活化溫度 350 持平 1h 下，含浸 X Mo 之催化反應結果。這一系列觸媒皆有明顯衰退情形。隨觸媒鉬含量從 2.6 wt% 增加至 5.3 wt%，轉化率漸增。從先前 XRD 圖可知鉬含量高於 5.3 wt% 之樣品才出現多層結晶訊號，故 11.1 wt% Mo 以上的樣品，由於團聚結晶情形逐漸嚴重，所以催化效果逐漸下滑。另外，轉化率之分佈與比表面積之趨勢也十分吻合。

在主產物十二醛選擇率的部分，可看出 2.6 Mo/MWNTs 的樣品表現較突出，由於其酸量 0.135 mmol/g 明顯低於其他組樣品，而酸量越大越助長脫水反應發生，使副產物十二烯產率提高，非期望的產物

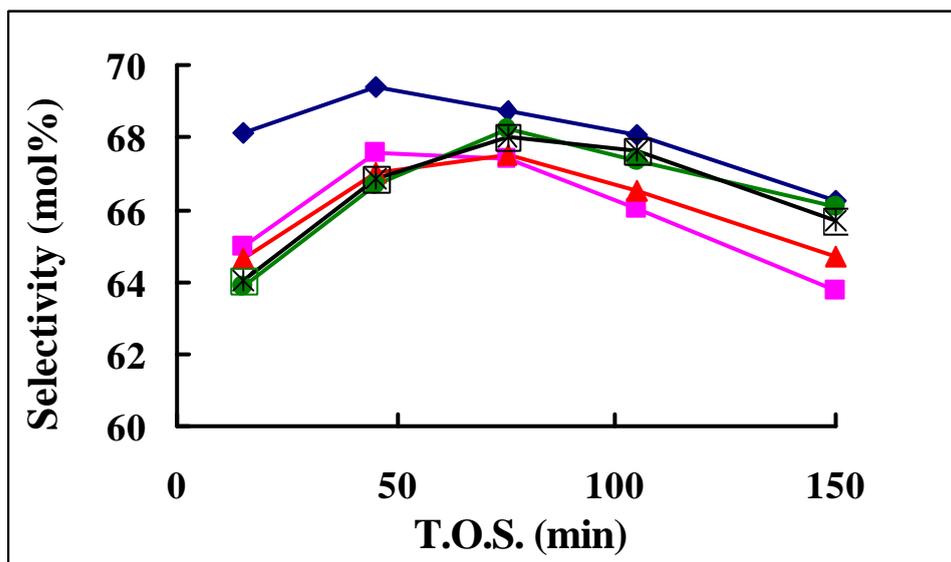
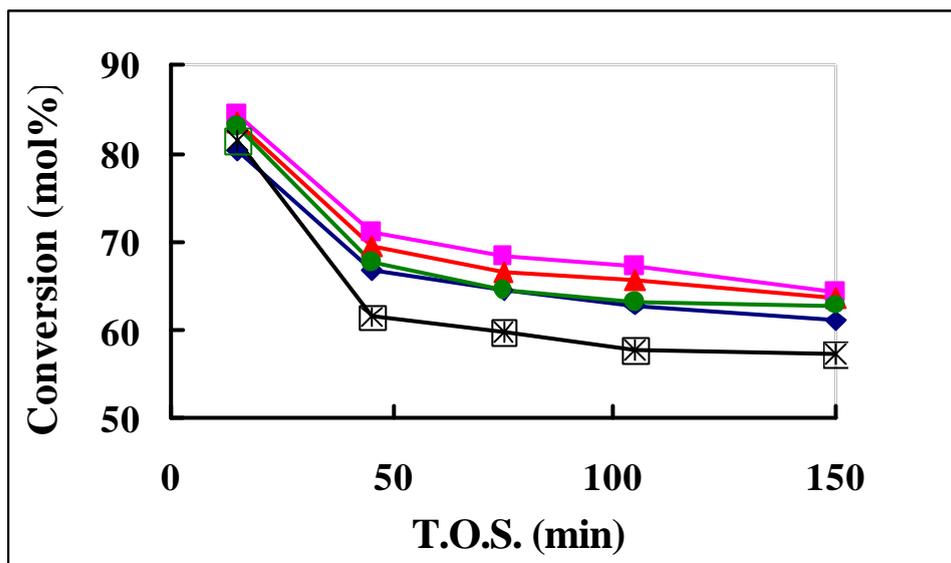


圖 3-2-1 金屬含量對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。

反應條件：300 °C；W/F = 35.8g·h/mol；1atm；air flow = 60ml/min；

氧氣/十二醇莫耳比為 10。

2.6 Mo/MWNTs ()；5.3 Mo/MWNTs ()；11.1 Mo/MWNTs (?)；

17.6 Mo/MWNTs () 25Mo/MWNTs (*)

3.2.2. 反應溫度對十二醇氧化反應之影響

以甲苯為溶劑, 使用 17.6 Mo/MWNTs 觸媒, 在 W/F 為 35.8 g·h/mol, 空氣流速 60 ml/min, 氧氣/十二醇莫耳比為 10, 活化溫度 350 持平 1 h 下, 探討反應溫度對催化反應之影響。圖 3-2-2 顯示反應溫度在 250 -350 下, 轉化率隨著反應溫度提升轉化率越高。反應溫度 350 時, 轉化情形可高達 90% 以上。一般而言, 在高溫環境下可提供足夠能量, 使反應物和觸媒的反應活性增加, 進而提高反應速度並反映在轉化率上。另外溫度越高可看出衰退情形趨緩。而選擇率則與轉化率呈相反趨勢, 越低溫十二醛選擇率越高。脫水反應需吸收能量使醇類斷鍵產生烯類, 對應於本反應結果, 高溫確實傾向生成十二烯。

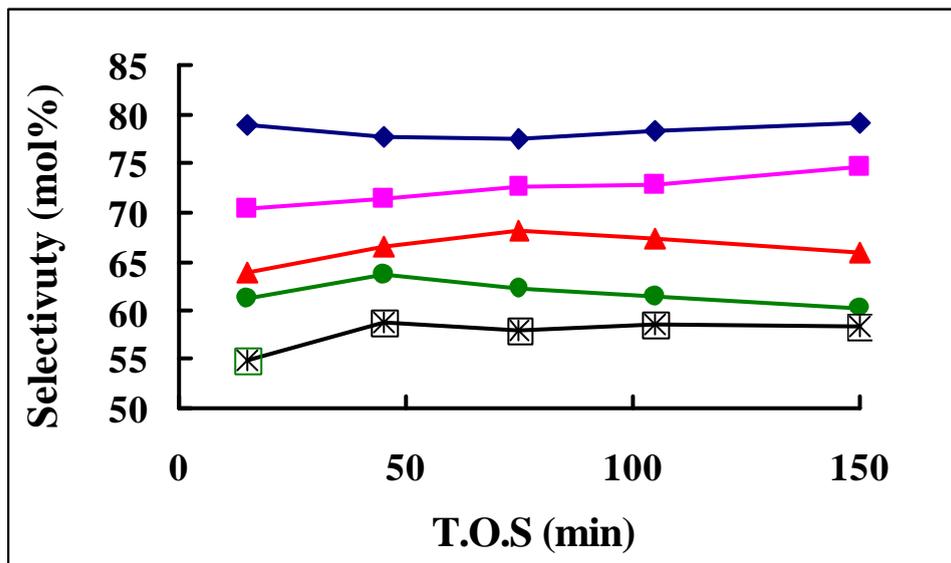
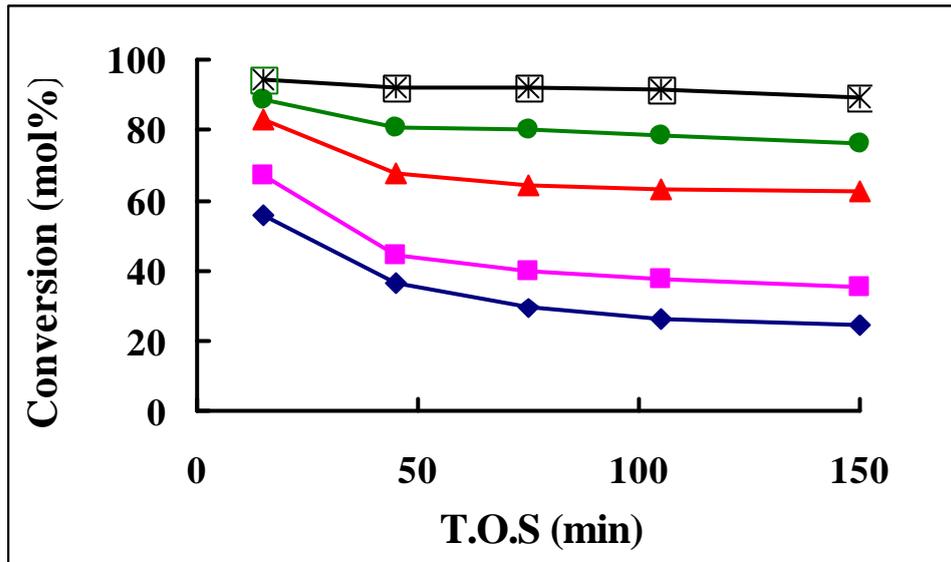


圖 3-2-2 反應溫度對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。

反應條件：17.6 Mo/MWNTs；W/F = 35.8g·h/mol；1atm；

air flow = 60ml/min；氧氣/十二醇莫耳比為 10。

反應溫度 250 ()；275 ()；300 (?)；325 () 350 (*)

3.2.3. 接觸時間對十二醇氧化反應之影響

圖 3-2-3 為 17.6 Mo/MWNTs 觸媒，在反應溫度 300 °C，空氣流速 90 ml/min，氧氣/十二醇莫耳比 = 15.7，活化溫度 350 °C 持平 1 h 下，探討接觸時間(W/F)對催化反應之影響。圖中可明顯看出隨著接觸時間(W/F)變大，使轉化率從 31% 提高到 100%。但十二醛選擇率部分則為相反趨勢，從 68% 下滑至 54%。可見在低轉化率下，產物傾向於生成十二醛；高轉化率下則漸漸轉向生成十二烯。計算產率後，在 W/F 為 71.6 g·h/mol 時，十二醛產率 56.5% 為最高。數據皆取自 T.O.S. = 15 分鐘。(W/F) 在 7.16-107.4 g·h/mol 間無其他中間產物生成，由圖 3-2-4 可看到十二醛與十二烯產率皆隨(W/F)增加而增加，透過圖形趨勢推測本反應產物為一級產物，氧化脫水反應同時進行。

圖 3-2-5 為 17.6 Mo/MWNTs 觸媒，在反應溫度 300 °C，W/F = 7.16 g·h/mol，空氣流速 = 90ml/min；氧氣/十二醇莫耳比 = 15.7，探討十二醇氧化反應之衰退情形。觸媒在氧化反應後有明顯衰退現象(31% 下降到 16.5%)，當反應進行 3 小時後，停止進料。此時在空氣下升溫至 400 度持平 2 小時，期望燒掉觸媒表面之積碳。果然在其後之反應，觸媒轉化率又回復到 32%。故推測觸媒之衰退是由於積碳遮蔽觸媒活性位置所致。

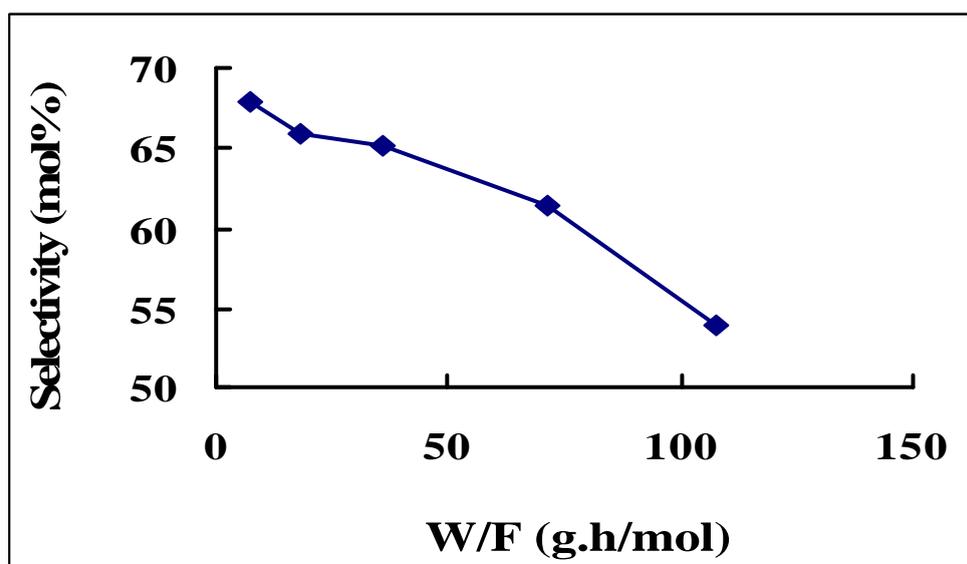
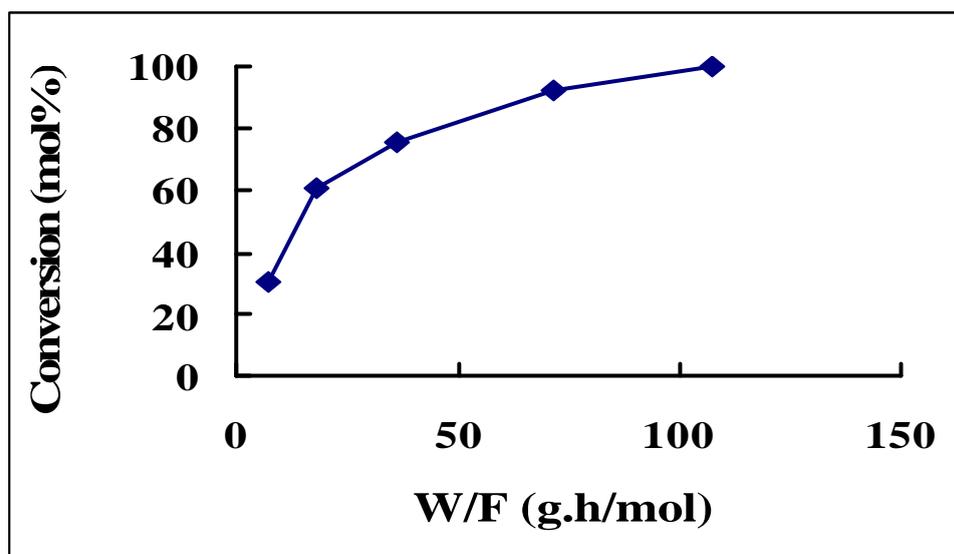
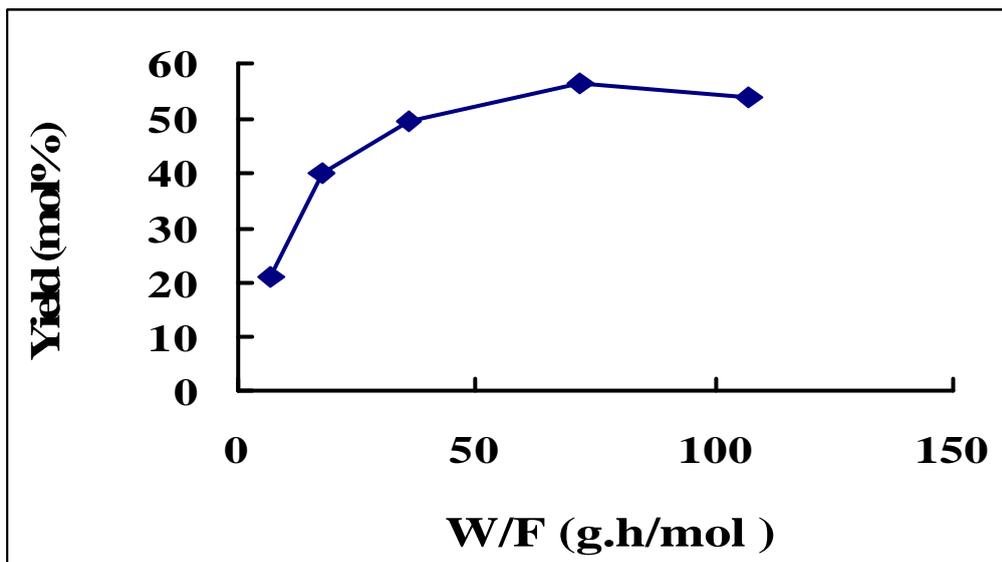


圖 3-2-3 接觸時間對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。

反應條件：17.6 Mo/MWNTs；300；1atm；air flow = 90ml/min；

氧氣/十二醇 莫耳比 = 15.7。

(a)



(b)

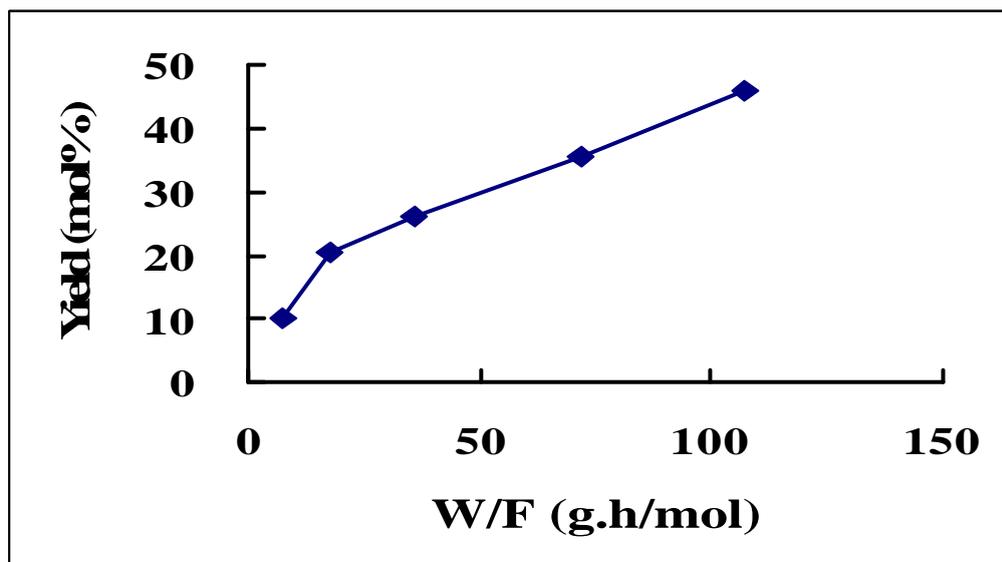


圖 3-2-4 接觸時間對十二醛產率(a)與十二烯產率(b)的影響。

反應條件：17.6 Mo/MWNTs；300；1atm；air flow = 90ml/min；

氧氣/十二醇 莫耳比 = 15.7。

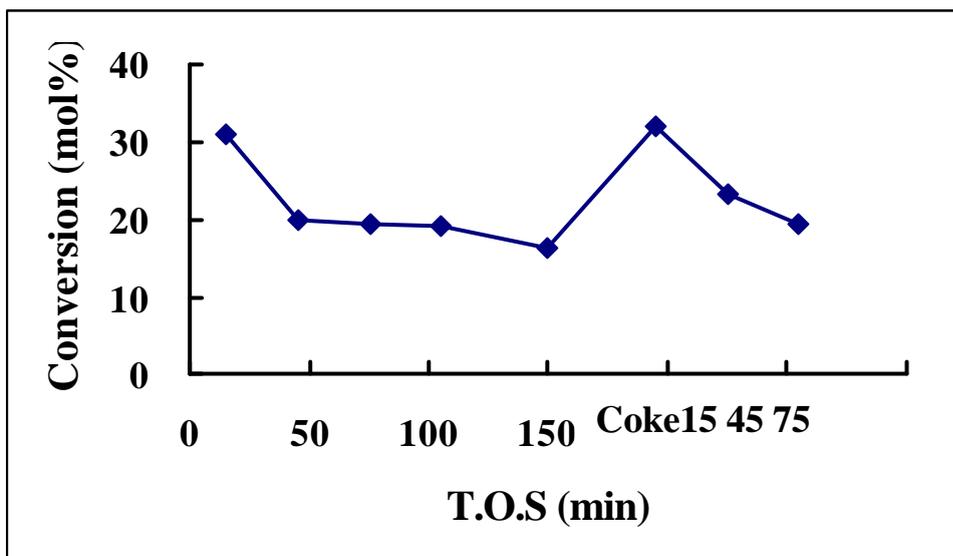


圖 3-2-5 觸媒衰退對十二醇轉化率的影響。

反應條件：17.6 Mo/MWNTs；300；W/F = 7.16 g·h/mol；1atm；

air flow = 90ml/min；氧氣/十二醇 莫耳比 = 15.7。

3.2.4. 空氣流量對十二醇氧化反應之影響

圖 3-2-6 為 11.1 Mo/MWNTs 觸媒，在反應溫度 300 °C，W/ F 為 35.8 g·h/mol，活化溫度 350 °C 持平 1 h 下，探討空氣流速對催化反應之影響。本實驗採固定床氣相催化，無添加其他液態氧化劑，單純以空氣中的氧做為氧化劑來源。圖中可看到在沒有空氣的環境下反應，轉化情形明顯較差，在選擇率上由於沒有氧化劑來源，其 30% 的十二醇屬 MoO_3 所提供之脫氫反應，其餘多集中於脫水反應上。文獻[1]中提到半導體(MoO_3)使乙醇產生脫氫與氧化反應，改變 Fermi 能階高低可調整反應之選擇性。而在加入空氣之環境下，除了轉化率大幅提升外，在十二醇的選擇率上，從原先之 30% 提升到 60% 以上，說明氧化劑存在之必要性，而在有空氣之環境下，流速雖不同但主產物選擇率之分佈大致相近。另外，在空氣流速 90 ml/min 下氧化反應效果較佳，推測觸媒在此流速下已接近反應物與氧氣作用之極限，當流速來到 120 ml/min，過量氧氣使其無法充分與反應物接觸，因此氧化效果較差。

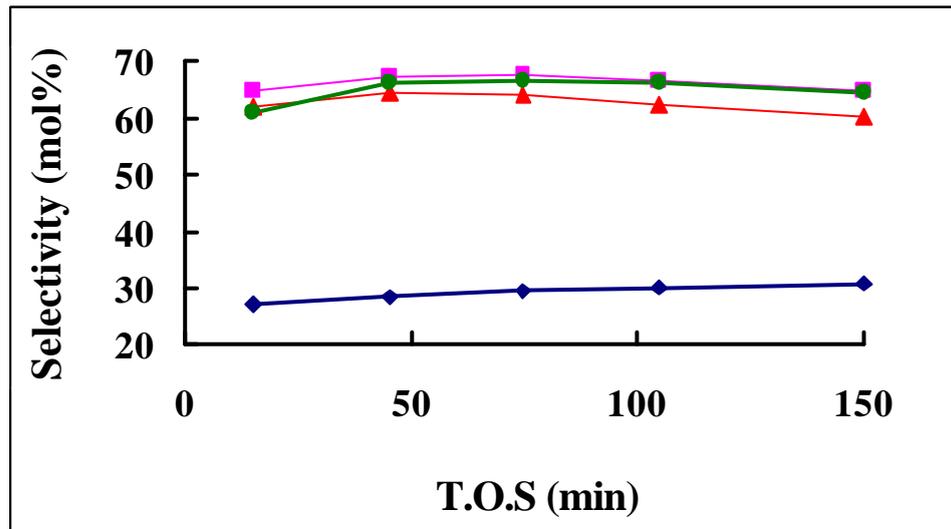
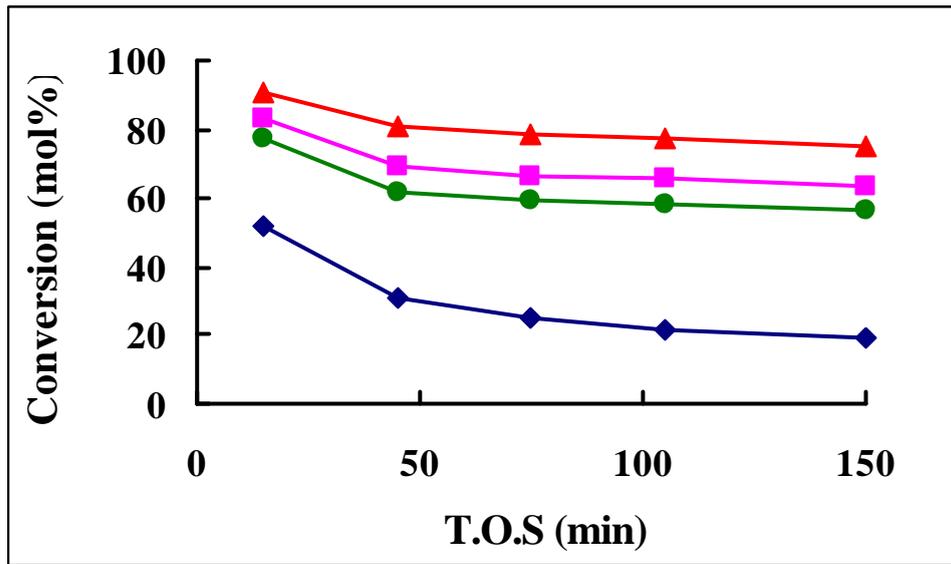


圖 3-2-6 空氣流速對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。

反應條件：11.1 Mo/MWNTs；W/F = 35.8g·h/mol；300 °C；1atm。

空氣流速 0ml/min()；60ml/min()；90ml/min(?)；120ml/min()

3.2.5. 活化時間與溫度對十二醇氧化反應之影響

圖 3-2-7 為 17.6 Mo/MWNTs 觸媒，在反應溫度 250 °C，空氣流速 60 ml/min，氧氣/十二醇莫耳比為 10，W/F 為 35.8 g·h/mol，探討活化時間對催化反應之影響。以反應 0 h、0.5 h 與 1 h 分別進行測試，可看到不論在轉化率與選擇率上，其差異性並不大，故活化時間並不影響反應之結果。

圖 3-2-8 則是以 11.1 Mo/MWNTs 觸媒，在反應溫度 300 °C，空氣流速 60 ml/min，氧氣/十二醇莫耳比為 10，W/F 為 35.8 g·h/mol，活化時間 1 h，探討活化溫度對催化反應之影響。圖形顯示當活化溫度在 300 °C - 400 °C 時，轉化率與選擇率相近；在 450 °C 時，活性提高使轉化率提升，但氧化產物選擇率下滑，推測在此溫度下，MoO₃ 晶相逐漸改變成 MoO₂，氧化效能變差；當溫度在 500 °C 環境下，本身載體有氯化現象，觸媒質量減少，故轉化率極差，選擇率亦無從探討。

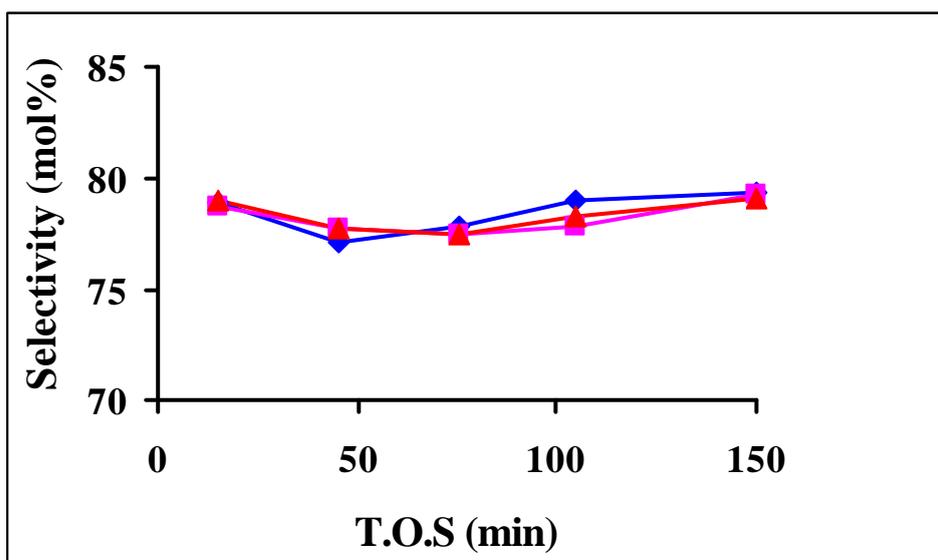
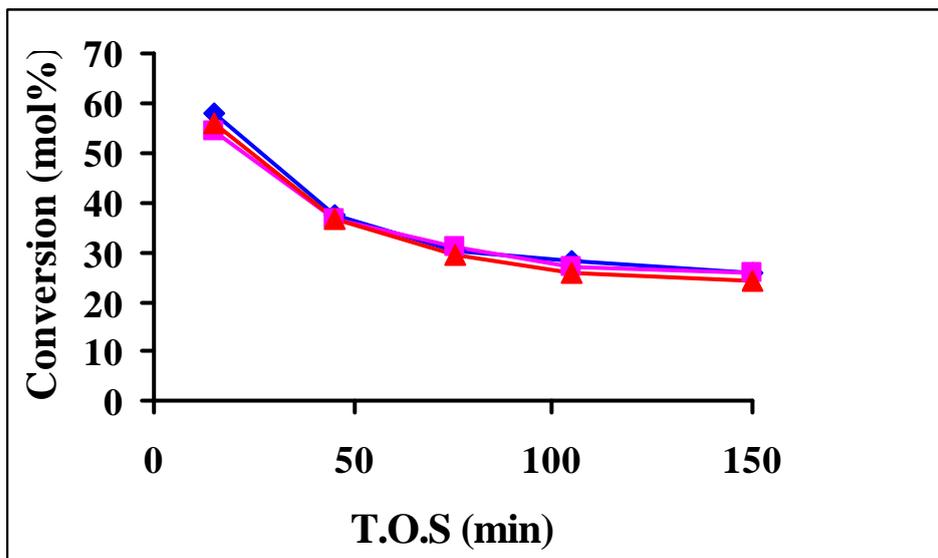


圖 3-2-7 活化時間對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。

反應條件：17.6 Mo/MWNTs；W/F = 35.8g·h/mol；250；1atm；air

flow = 60ml/min；氧氣/十二醇莫耳比為 10。

活化溫度 350°C；活化時間 0h()；0.5h()；1h(?)。

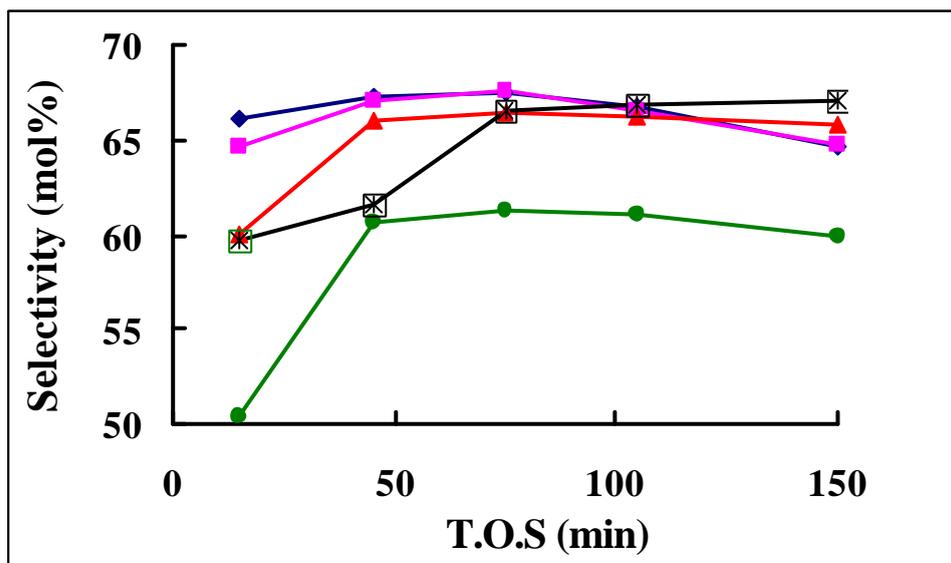
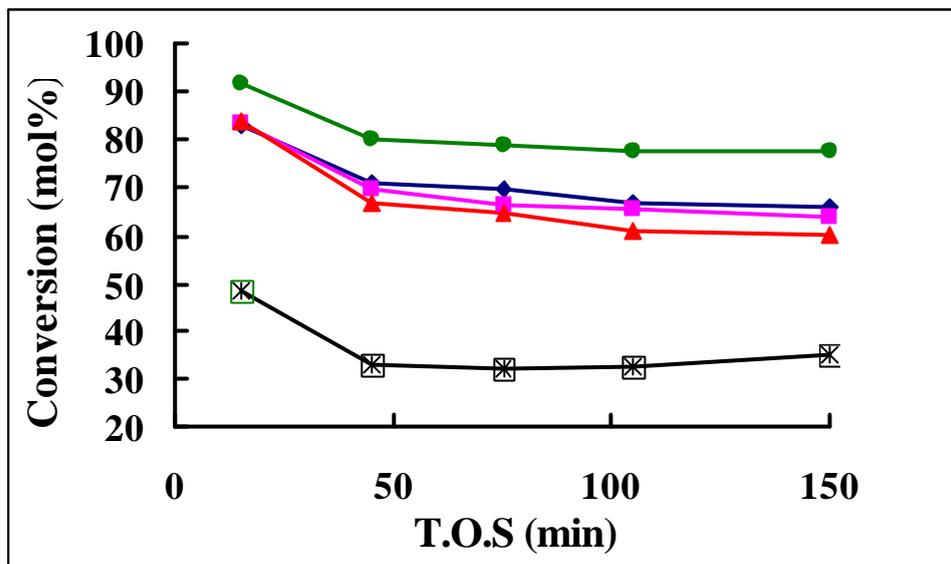


圖 3-2-8 活化溫度對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。

反應條件：11.1 Mo/MWNTs；W/F = 35.8g·h/mol；300；1atm；；

air flow = 60ml/min；氧氣/十二醇莫耳比為 10；活化時間 1 h。

活化溫度 300（）；350（）；400（？）；450（）；500（*）。

3.2.6. 載體對十二醇氧化反應之影響

圖 3-2-9 在反應溫度 300 °C，空氣流速 60 ml/min，氧氣/十二醇莫耳比為 10，W/F 為 35.8 g·h/mol，活化溫度 350 °C 持平 1 h 下，探討載體對催化反應之影響。本實驗以 SiO₂ 與 γ -Al₂O₃ 為載體與 MWNTs 相互比較，在轉化率上 SiO₂ > MWNTs > γ -Al₂O₃，基本上與其所具有之表面積有關，比表面積大小依序為 169.9 m²/g、97.9 m²/g 與 28.9 m²/g，比表面積差異過大以致其他因素影響相對較小，另外衰退的情況以 γ -Al₂O₃ 之樣品最為嚴重，SiO₂ 之樣品最為緩和。在主產物選擇率上與觸媒所具有之酸性質有關，SiO₂ 與 γ -Al₂O₃ 之樣品皆屬弱酸性觸媒，酸量較大。由反應結果看來相當容易產生脫水反應，與 MWNTs 之樣品正好成相反趨勢，本篇所使用之碳管較易生成氧化產物，應與其弱酸性有關，使脫水的情形大幅減少。故碳管為載體有助於十二醇氧化反應之進行。

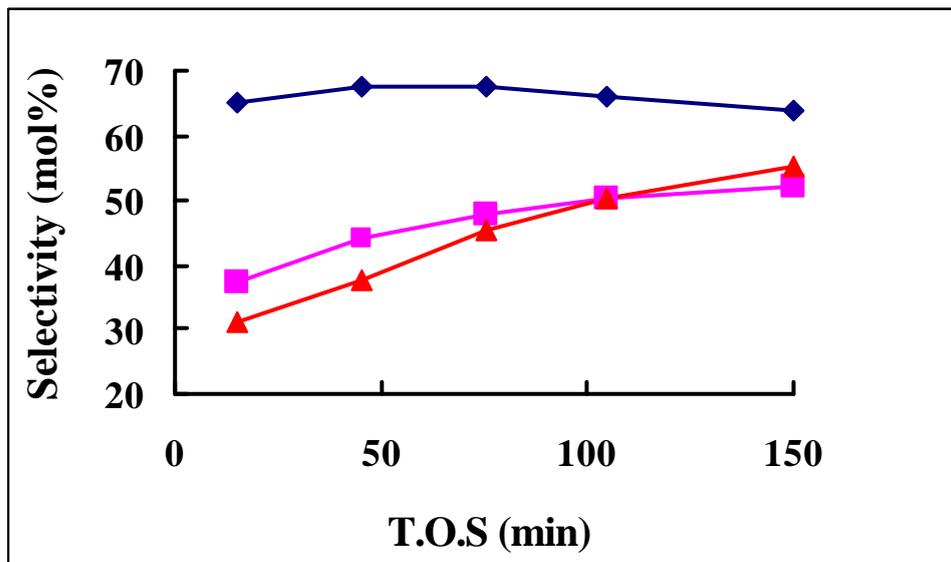
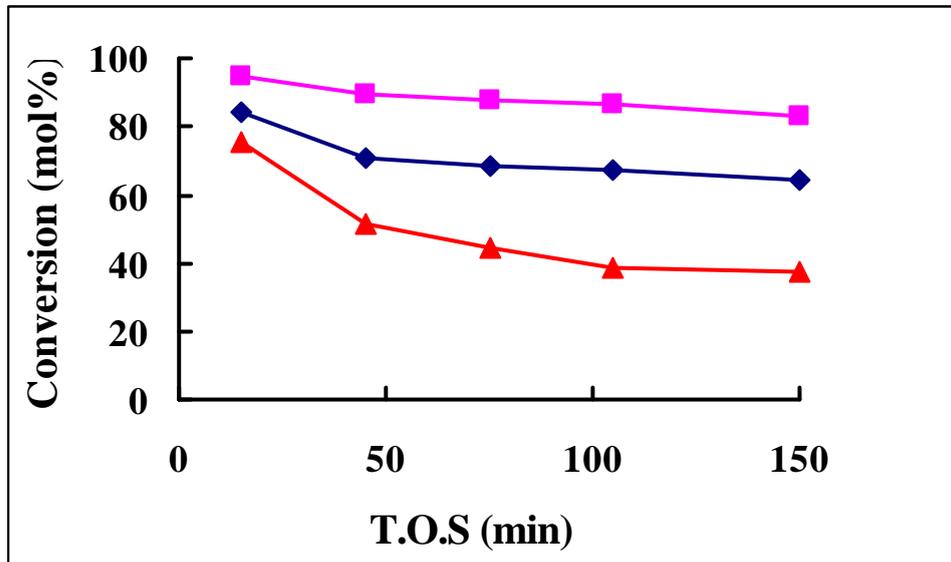


圖 3-2-9 載體對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。

反應條件：5.3 Mo/support ; W/ F = 35.8g· h/ mol ; 300 ; 1atm ; air flow

= 60ml/min ; 氧氣/十二醇莫耳比為 10。

載體 MWNTs() ; SiO₂() ; γ -Al₂O₃(?)。

3.2.7. 鉀改質對十二醇氧化反應之影響

雖然以碳管為載體在氧化反應之表現較為突出，但以 11.1 Mo/MCNTs 觸媒為例，其最高轉化率不過 83.5%，且衰退情形嚴重，最重要的是主產物選擇率在 70% 以下，原因出在觸媒本身之酸性成分，故本實驗先在觸媒本身進行改質，以含浸鉀使酸量下降，期望提高十二醛之產率，並減緩衰退情形。圖 3-2-10 在反應溫度 300 °C，空氣流速 60 ml/min，氧氣/十二醇莫耳比為 10，W/F 為 35.8 g·h/mol，活化溫度 350 °C 持平 1 h 下，探討鉀改質對催化反應之影響。圖中可見隨著鉀含量增加，觸媒之轉化率逐漸提升，且衰退情形減緩許多，當含浸比例為 2 wt.%K 時，從其 XRD 之物性鑑定可得到 MoO₃ 更加均勻分佈在載體上，故活性提高反映在轉化率上。而主產物選擇率也如預期，在載流時間 15 min 時，從 65% 提升至 92%，這是由於觸媒弱酸量逐漸減少之原故。圖 3-2-11 以 2 K/11.1 Mo/MCNTs 為觸媒，延長反應時間來觀察其衰退之現象，圖中可見隨反應時間增加，轉化率初期稍微下降後即平穩，醛選擇率則逐漸下降，顯示脫水反應生成十二烯相對提升。但在反應 9 小時後，十二醛選擇率仍有 83%，因而以鉀改質觸媒之成效顯著。

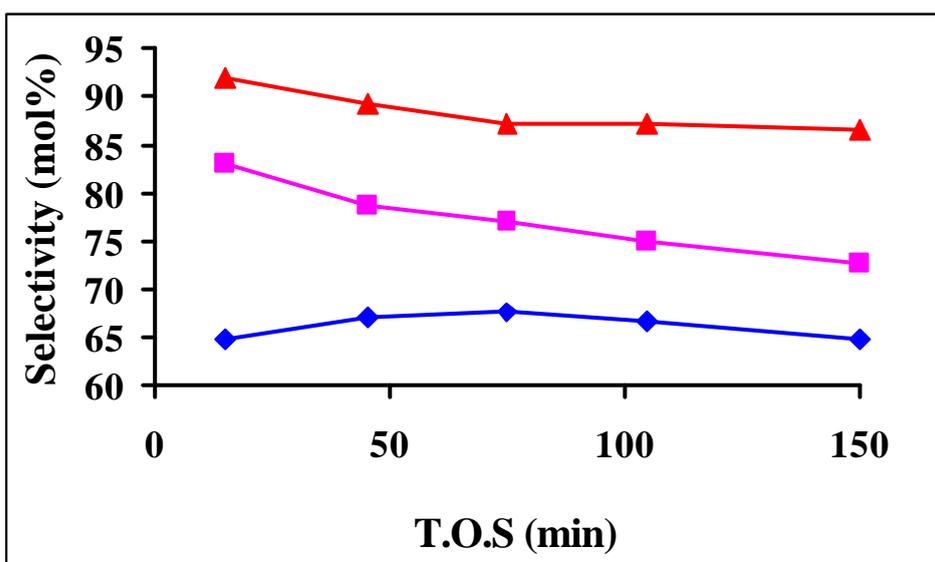
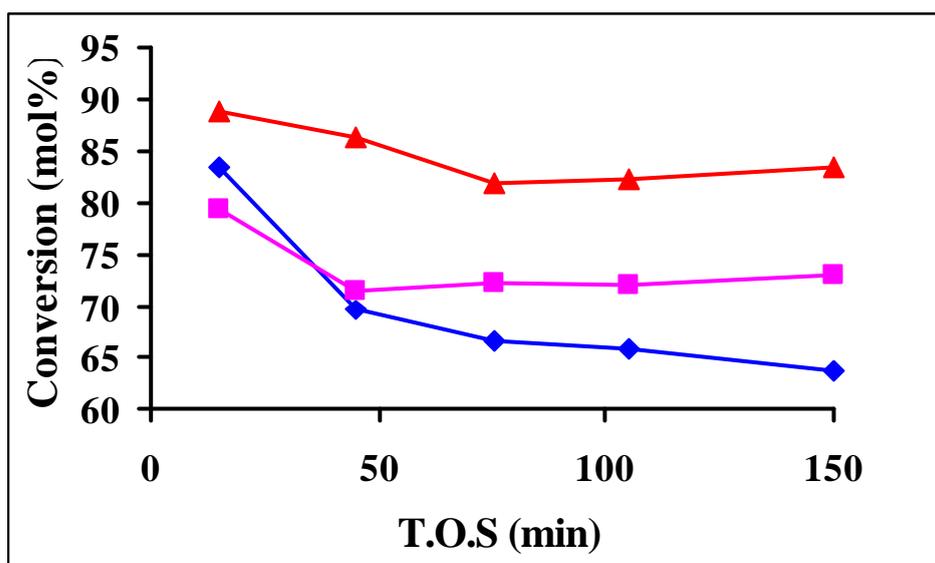


圖 3-2-10 鉀含量對十二醇轉化率與十二醛選擇率的影響。

反應條件：W/F = 35.8g·h/mol；300；1atm；air flow = 60ml/min；

氧氣/十二醇莫耳比為 10。

11.1 Mo/MWNTs ()；1 K/11.1 Mo/MWNTs ()；2 K/11.1

Mo/MWNTs (?)。

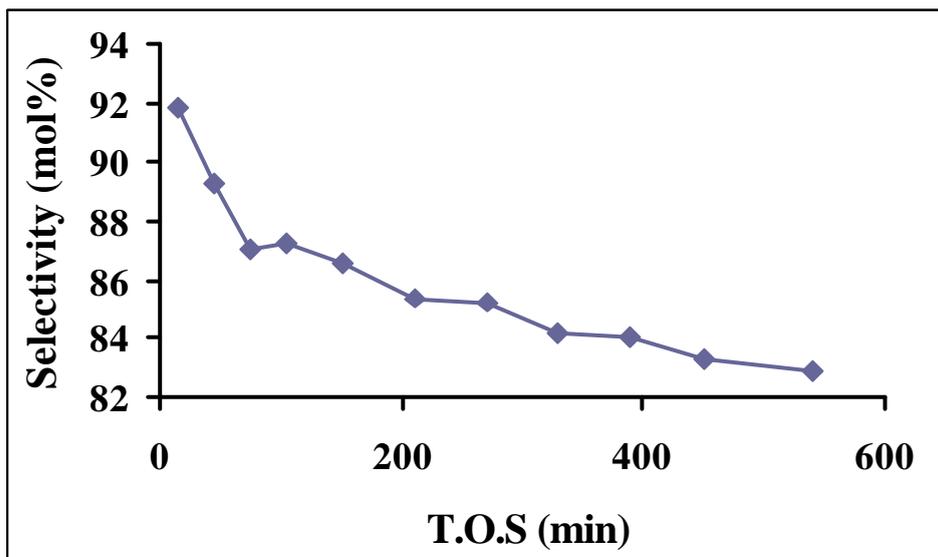
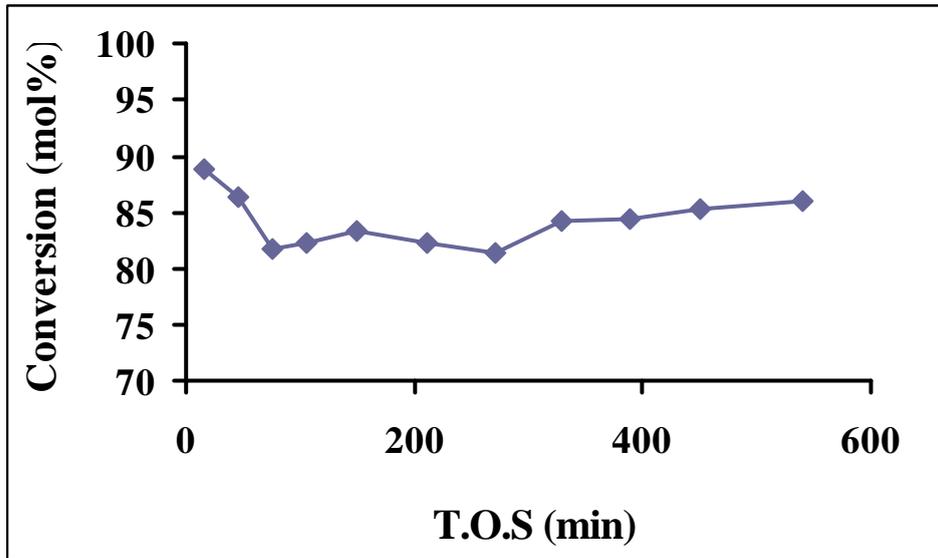


圖 3-2-11 2 K/11.1 Mo/MWNTs 對十二醇轉化率與十二醛選擇率

響。反應條件: $W/F = 35.8 \text{ g} \cdot \text{h} / \text{mol}$; 300°C ; 1 atm ; $\text{air flow} = 60 \text{ ml/min}$;

氧氣/十二醇莫耳比為 10; $\text{rxn t} = 9 \text{ h}$ 。

第四章 結 論

1. 隨著鉬含浸百分比增加(2.6-25 wt.%), 表面積、孔洞體積與鉬分散度皆下降。而 MoO_3 粒徑則增大。
2. 鉀改質後, 觸媒之酸量有明顯降低。 Mo/SiO_2 、 Mo/MWNTs 與 $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ 皆屬弱酸性觸媒。
3. 由 TG/DTA 圖中顯示以 MWNTs 為載體之觸媒, 在 500-600°C 會發生碳管氣化, 其減少的重量與氧化鉬含量有關。而 Mo/SiO_2 與 $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ 在 800°C 以下皆穩定。
4. 進行十二醇氧化反應時, 隨著觸媒之鉬比例增加至 5.3 wt%, 轉化率漸增, 透過 XRD 圖可知 MoO_3 單層負載逐漸飽和; 其後轉化率漸減, 應為 MoO_3 多層結晶團聚, 導致反應效果下滑。十二醛選擇率則以 2.6 Mo/MWNTs 較佳。
5. 反應溫度越高與接觸時間越長則轉化率越好, 但十二醛選擇率呈相反趨勢。

6. 以固定比例之鉬含量負載於不同載體，催化十二醇氧化反應，其轉化率為 Mo/SiO_2 (95.0%) > Mo/MWNTs (84.3%) > $\text{Mo/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (44.9%)，與酸量及比表面積的趨勢相同。而十二醛的選擇率， Mo/MWNTs 可達 65%； Mo/SiO_2 與 $\text{Mo/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 只有 30-40%。
7. 經過鉀修飾之 Mo/MWNTs ，酸量降低使脫水反應減少，相對增加氧化之產物，十二醛選擇率可高達 90% 以上，轉化率也提升至將近 90%。另外，觸媒之衰退情形趨緩，呈現良好的穩定性。

參考文獻

1. 吳榮宗，工業觸媒概論，黎明書局，新竹，1989.
2. 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.
3. X. Ma, J. Gong, X. Yang, S. Wang, *Appl. Catal. A* **280** (2005) 215
4. M. Niwa, J. Igarashi, *Catal. Today* **52** (1999) 71
5. X. Zhang, D. He, Q. Zhang, Q. Ye, B. Xu, Q. Zhu, *Appl. Catal. A* **249** (2003) 107
6. R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 12416
7. 《科學發展》2005年2月，386期，66-71頁
8. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic, San Diego, 1996.
9. J. Kong, M. Cassell, H. G. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998) 567.
10. A. C. Dillon, P. A. Parilla, J. L. Alleman, J. D. Perkins, M. J. Heben, *Chem. Phys. Lett.* **316** (2000) 13.
11. Z. W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, L. F. Sun, W. Y. Zhou, G. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **299** (1999) 97.
12. S. Subramoney, *Adv. Mater.* **1** (1998) 1157.
13. R. Giordano, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, J. Schreiber, C. Marhic, J.-L. Duvail, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 610.
14. J.Z. Luo, L.Z. Gao, Y.L. Leung, C.T. Au, *Catal. Lett.* **66** (2000) 91.

15. Z.-J. Liu, Z. Xu, Z.-Y. Yuan, D. Lu, W. Chen, W. Zhou, *Catal. Lett.* **72** (2001) 203.
16. P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A* **253** (2003) 337
17. I. Eswaramoorthi, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, *Appl. Catal. A* **313** (2006) 22
18. L. Gucci, G. Stefler, O. Geszti, Z. Koppány, Z. Kónya, É. Molnár, M. Urbán, I. Kiricsi, *J. Catal.* **244** (2006) 24
19. Fernanda Gonçalves, Paulo R.S. Medeiros, Jean G. Eon, Lucia G. Appel, *Appl. Catal. A* **193** (2000) 195
20. W. Li, C. Liang, J. Qiu, W. Zhu, H. Han, Z. Wei, G. Sun, Q. Xin, *Carbon* **40** (2002) 787
21. S. Hermans, J. Sloan, D.S. Sheppard, B.F.G. Johnson, M.L.H. Green, *Chem. Commun.* (2002) 276.
22. Z. Liu, X. Lin, J.Y. Lee, W. Zhang, M. Han, L.M. Gan, *Langmuir* **18** (2002) 4054.
23. R. Giordano, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, J. Schreiber, C. Marhic, J.-L. Duvail, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 610.
24. Kweishan, *J. Catal.* **158** (1996) 477
25. Laura E. Briand, William E. Farneth, Israel E. Wachs, *Catal. Today* **62** (2000) 21
26. Z. Yang, J. Li, X. Yang, X. Xie, Y. Wu, *J. Mol. Catal. A* **241** (2005) 15
27. X. Fu, H. Yu, F. Peng, H. Wang, Y. Qian, *Appl. Catal. A* **321** (2007) 190
28. P. Paraskevopoulou, N. Psaroudakis, S. Koinis, P. Stavropoulos, K. Mertis, *J. Mol. Catal. A* **240** (2005) 27
29. 陳力俊, 材料電子顯微鏡, 精密儀器發展中心, 1999.

30. 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.
31. I. Eswaramoorthi, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, *Appl. Catal. A* **313** (2006) 22
32. 邱智鴻，東海大學應用化學所研究所碩士論文，2006.
33. 秦羲儀，東海大學應用化學所研究所碩士論文，2007.
34. C. Sayag, G. Bugli, P. Havi, G. Dj'ega-Mariadassou, *J. Catal.* **167** (1997) 372.
35. TechMax Technical Co., Ltd., Nov. 2003
36. I. Eswaramoorthi, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, *Appl. Catal. A* **313** (2006) 22
37. S.H. Taylor, A.J.J. Pollard. *Catal. Today* **81** (2003) 179
38. M.E. Harlin, A.O.I. Krause, B. Heinrich, C. Pham-Huu, M.J. Ledoux, *Appl. Catal. A* **185** (1999) 311
39. S.N. Koc, G. Gürda?g, E. Löffler, M. Orbay, M. Muhler, *Mater. Chem. Phys.* **86** (2004) 315
40. Z.-R. Li, Y.-L. Fu, M. Jiang, T.-D. Hu, T. Liu, Y.-N. Xiey, *J. Catal.* **199** (2001) 155
41. X. Ma, J. Gong, S. Wang, N. Gao, D. Wang, X. Yang, F. He, *Catal. Commun.* **5** (2004) 101
42. J.-S. Choi, G Bugli, G'erald Dj'ega-Mariadassou, *J. Catal.* **193** (2000) 238