

# 目錄

目錄	I
致謝	V
中文摘要	VI
英文摘要	VII
表目	VIII
圖目	IX
第一章 緒論	1
1.1. 前言	1
1.2. 觸媒簡介	4
1.2.1. 固體酸性觸媒	5
1.2.2. 觸媒的催化方式與催化反應步驟	6
1.3. 奈米尺度觸媒的形貌特點	9
1.3.1. 奈米尺度材料的表面效應	11
1.4. 氧化鋁的結構、分類與特性	12
1.5. 貝克曼重排反應	15

1.5.1. 己內醯胺的製程	17
1.6. 苯與異丙醇烷化生成異丙苯之文獻回顧	19
1.7. 研究動機與目的	20
<b>第二章 實驗</b>	
2.1. 觸媒簡寫代號	22
2.2. 實驗試劑	22
2.2.1. 反應試劑	22
2.2.2. 反應用之商業觸媒	23
2.2.3. 鑑定產物的試劑	23
2.2.4. 其他實驗試劑	25
2.3. 實驗儀器	26
2.4. 觸媒物性鑑定	27
2.4.1. 觸媒晶體結構測定	27
2.4.2. 觸媒表面積測定	27
2.4.3. 觸媒孔隙體積測定	30
2.4.4. 觸媒酸性質與還原性質測定	32
2.4.5. 掃描式電子顯微鏡	35

2.5. 催化反應	37
2.5.1. 固定床流動反應器	37
2.5.2. 產物的鑑定	40
第三章 結果與討論	
3.1. 觸媒的物理性質	46
3.1.1. 氧化鋁之酸鹼催化活性理論與酸量	46
3.1.2. 觸媒晶體的測定	51
3.1.3. 觸媒表面積、孔徑分布	54
3.1.4. 掃描式電子顯微鏡	61
3.2. 環己酮肟在在固定床流動反應器之重排反應	63
3.2.1. 觸媒對催化反應的影響	64
3.2.2. 反應溫度對催化反應的影響	70
3.2.3. 溶劑對催化反應的影響	73
3.2.4. 接觸時間對催化反應的影響	78
3.3. 苯與異丙醇在 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之烷化反應	80
3.3.1. 觸媒對催化反應的影響	83
3.3.2. 反應溫度對催化反應的影響	85

3.3.3. 進料莫耳比之影響	88
3.3.4 異丙醇的自身反應	90
第四章 結論	92
參考文獻	94
附錄	97
簡歷	118

## 誌謝

本論文之完成，由衷的感謝 柯安男博士在東海大學三年來的細心教導，從實驗架構上的建立、研究方法上的指導、研究結果上的討論及論文內容的批閱，無不詳加的教育與指正，本論文才得以順利完成，生活上也多蒙老師的照顧與鼓勵，特誌卷首以表深深的敬意與感謝。

感謝口試委員趙桂蓉教授、林哲生副教授與陳憲鴻博士對本論文提出的指正與修改建議。實驗方面亦感謝化工系李國禎教授實驗室在XRD上的幫助，使實驗能順利完成。

感謝實驗室每天生活在一起的所有成員與所上同學；謝謝你們一起分享生活中的喜悅、八卦與挫折，一起討論、解決實驗所遇到的困難。感謝同學邱智鴻、王弈中在實驗上的幫忙；感謝所上的老師、助教指導與關愛。

最感謝的是家人以及好友的支持，你們是我生命中最重要的人。願你們一起分享這榮耀與喜悅。

## 摘要

本論文探討氣態的環己酮肟在固體酸觸媒之催化下，經由貝克曼重排反應生成己內醯胺以及苯經由異丙醇烷化形成異丙苯反應，選擇 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (nano) 與 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之觸媒進行研究。藉由X射線粉末繞射儀、掃描式與穿透式電子顯微鏡、物理吸附、以及溫度程控脫附，鑑定觸媒組成結構、表面積、顆粒形狀與大小以及酸量與強度等性質。結果顯示 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (nano) 由於顆粒較小，使得X射線的繞射波峯會有擴寬現象；而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (nano) 之酸量明顯大於 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

由環己酮肟的反應結果，發現 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (nano) 觸媒比 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒呈現較佳的催化活性，因前者具有較大的表面積以及較多的酸量。使用乙醇與正己醇為溶劑時，由於脫水反應生成水蒸氣，使觸媒穩定性與環己酮肟轉化率大為提升。使用固定床流動反應器，在一大氣壓下，由異丙醇與苯進行烷化反應形成異丙苯，結果發現 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒由於酸量以及酸強度皆不及 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (nano) 觸媒，僅能進行異丙醇自身脫水反應；烷化反應形成的異丙苯隨著反應溫度升高、苯與異丙醇進料莫耳比值升高而具有較高的產率。

## Abstract

The Beckmann rearrangement of gaseous cyclohexanone oxime (CHO) to produce  $\epsilon$ -caprolactam ( $\epsilon$ -C) and isopropylation of benzene with 2-propanol have been studied using a fixed bed, integral reactor.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nano) and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were utilized as catalysts. These materials were characterized with X-ray powder diffraction, scanning and transmission electron microscopy, physisorption, and temperature programmed desorption so as to obtain catalyst properties, i.e., structure, surface area, pore shape and size, as well as the amount and the strength of acid sites. The particle size of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nano) was much smaller than  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as also evidenced by its X-ray line broadening. Furthermore,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nano) owns larger amount and higher strength of acid sites.

In the reaction of CHO,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nano) catalyst exhibits better catalytic activity than  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst due to its stronger acidity and larger surface area. The CHO conversion increases with the reaction temperature and the contact time, where the  $\epsilon$ -C selectivity exhibits the opposite trend. Both the catalyst stability and the  $\epsilon$ -C selectivity greatly enhance by using ethanol and n-hexanol as solvents due to the production of water vapor via dehydration. In the reaction of benzene with propanol, both the catalytic activity and the isopropyl benzene selectivity enhance with a decrease of catalyst particle size and an increase of mole ratio (B/IPA) and reaction temperature.

## 表目

表 1-1-1 粒徑與表層原子所佔比率之關係	10
表 2-5-1 貝克曼重排反應之 GC 分析條件	40
表 2-5-2 苯與異丙醇烷化反應之 GC 分析條件	41
表 2-5-3 反應物與產物之分子量、滯留時間與 FID 靈敏度	42
表 3-1-1 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 在 XRD 圖譜中主要特徵波峰位置	53
表 3-1-2 各種觸媒表面積、孔徑分佈與孔洞體積	60
表 3-2-1 觸媒反應結果與表面積、酸量比較表	69
表 3-2-2 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nano) 觸媒催化反應之溶劑效應結果	76
表 3-2-3 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒催化反應之溶劑效應	77
表 3-3-1 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nano) 觸媒催化反應之溫度	87



## 圖目

圖 1-2-1 異相催化之步驟	8
圖 1-4-1 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 之結構	14
圖 2-4-1 B. E. T. 儀器裝置圖	30
圖 2-4-2 氮氣等溫吸附-脫附儀	32
圖 2-4-3 TPD 儀器裝置圖	34
圖 2-4-4 掃描式電子顯微鏡基本構造圖	36
圖 2-5-1 反應管與固定床流動反應器裝置圖	38
圖 2-5-2 氣相層析儀之儀器裝置圖	39
圖 2-5-3 苯為溶劑之貝克曼重排反應產物的 G. C. 圖譜	43
圖 2-5-4 甲苯為溶劑之貝克曼重排反應產物的 G. C. 圖譜	44
圖 2-5-5 乙醇為溶劑之貝克曼重排反應產物的 G. C. 圖譜	44
圖 2-5-6 正己醇為溶劑之貝克曼重排反應產物的 G. C. 圖譜	45
圖 2-5-7 異丙醇與苯烷化反應之 GC 圖譜	45
圖 3-1-1 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面的酸性與鹼性-OH基	48
圖 3-1-2 各種觸媒之 $\text{NH}_3$ -TPD圖譜	50
圖 3-1-3 (a) $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (nano); (b) $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的XRD圖譜	52
圖 3-1-4 五種類型之吸附等溫曲線	55
圖 3-1-5 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (nano) 觸媒之(a)氮氣等溫吸附、脫附曲線	

(b)孔徑直徑分布圖	57
圖 3-1-6 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之(a)氮氣等溫吸附、脫附曲線	
(b)孔徑直徑分布圖。	58
圖 3-1-7 SEM 結構圖	61
圖 3-1-8 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nano) 觸媒之SEM影像照片	62
圖 3-1-9 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之SEM影像照片	62
圖 3-2-1 環己酮肟在 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nano) 與 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之催化	
結果。300°C ; W/F <sub>CHO</sub> =74.6 g.h/mol ; 溶劑為苯	65
圖 3-2-2 環己酮肟在 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nano) 與 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之催化	
結果。300°C ; W/F <sub>CHO</sub> =74.6 g.h/mol ; 溶劑為正己醇	66
圖 3-2-3 環己酮肟在 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nano) 與 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之催化	
結果。300°C ; W/F <sub>CHO</sub> =74.6 g.h/mol ; 溶劑為乙醇	67
圖 3-2-4 環己酮肟在 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nano) 與 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之催化	
結果。300°C ; W/F <sub>CHO</sub> =74.6 g.h/mol ; 溶劑為甲苯	68
圖 3-2-5 反應溫度對轉化率與選擇率的影響。反應條件為：	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (nano) =0.3g, W/F <sub>CHO</sub> =74.6g · h/mol, 溶劑為	
己醇	71
圖 3-2-6 反應溫度對轉化率與選擇率的影響。反應條件為：	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0.3g, W/F <sub>CHO</sub> =74.6g · h/mol, 溶劑為己醇	72

- 圖 3-2-7 溶劑對轉化率與己內醯胺選擇率的影響。反應條件  
為： $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (nano) =0.3 g,  $W/F_{\text{CHO}}=74.6 \text{ g} \cdot \text{h/mol}$ ,  
反應溫度為  $350^\circ\text{C}$  74
- 圖 3-2-8 溶劑對轉化率與己內醯胺選擇率的影響。反應條件  
為： $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3=0.3 \text{ g}$ ,  $W/F_{\text{CHO}}=74.6 \text{ g} \cdot \text{h/mol}$ , 反應溫度為  
 $350^\circ\text{C}$  75
- 圖 3-2-9 產物產率對接觸時間關係圖 79
- 圖 3-2-10 環己酮肟在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒的反應途徑 79
- 圖 3-3-1 異丙醇催化反應生成異丙烯之反應機構 82
- 圖 3-3-2 異丙醇催化反應生成二異丙醚之反應機構 82
- 圖 3-3-3 苯與異丙醇在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (nano) 與  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 觸媒之催化  
結果。  $300^\circ\text{C}$  ;  $W/F_{\text{B}}=10 \text{ g} \cdot \text{h/mol}$  ; 莫耳比值 3(苯/異  
丙醇) 84
- 圖 3-3-4 反應溫度對轉化率與選擇率的影響。反應條件為：  
 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (nano) =0.3g,  $W/F_{\text{B}}=10 \text{ g} \cdot \text{h/mol}$ , 莫耳比  
值 3(苯/異丙醇) 86
- 圖 3-3-5 進料莫耳比對轉化率與選擇率的影響。反應條件為：  
 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (nano) =0.3g,  $W/F_{\text{B}}=10 \text{ g} \cdot \text{h/mol}$ ,  $250^\circ\text{C}$  89
- 圖 3-3-6 反應溫度對轉化率與選擇率的影響。反應條件為：

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0.3g, W/F<sub>B</sub>=10g·h/mol, 莫耳比值 3(苯/

異丙醇)

91