

私立東海大學應用化學研究所碩士論文

指導教授：柯安男博士

環己酮？在 SBA-15 和 MCM-48 中孔型分子篩生成己
內醯胺之貝克曼重排反應

The Beckmann rearrangement of cyclohexanone-oxime
to ϵ -caprolactam over SBA-15 and MCM-48
mesoporous molecular sieves

研究生：張榮哲 撰

中華民國九十二年七月

目錄

目錄

致謝

中文摘要

英文摘要

表目

圖目

第一章 緒論	1
1.1 貝克曼重排反應	1
1.2 己內醯胺的製程	3
1.3 沸石種類	5
1.3.1 固體酸性觸媒	6
1.3.2 MCM-48 觸媒簡介	7
1.3.3 SBA-15 觸媒簡介	8
1.4 論文動機與目的	13
第二章 實驗	15
2.1 觸媒的簡寫代號	15
2.2 實驗試劑	15

2.2.1	反應試劑	15
2.2.2	觸媒原料、製備及處理	15
2.2.3	鑑定產物的試劑	18
2.2.4	其他實驗試劑	19
2.3	實驗儀器	20
2.4	觸媒性質鑑定	21
2.4.1	觸媒晶體測定	21
2.4.1a	同步輻射 X 光粉末繞射儀	21
2.4.1b	X 光粉末繞射儀	22
2.4.2	掃描式電子顯微鏡	22
2.4.3	穿透式電子顯微鏡	22
2.4.4	觸媒表面積測定	23
2.4.5	觸媒酸性質的測定	24
2.4.6	霍氏紅外線光譜儀之測定	27
2.5	催化反應	28
2.6	產物的鑑定	30

第三章 結果與討論	33
3.1 觸媒的物理性質	33
3.1.1 觸媒晶體的測定	33
3.1.2 掃描式電子顯微鏡圖(SEM)	39
3.1.3 穿透式電子顯微鏡圖(TEM)	41
3.1.4 ^{29}Si 及 ^{27}Al 的 solid NMR 圖譜	44
3.1.5 觸媒鋁含量、表面積與酸性質	51
3.1.6 觸媒之霍氏紅外線光譜儀測定之結果	56
3.2 環己酮? 的催化反應	59
3.2.1 觸媒對催化反應的影響	60
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 最適化反應性之實驗結果	78
3.2.5 接觸時間對催化反應的影響	80
第四章 結論	83
參考文獻	85
附錄	88
簡歷	113

致謝

在這東海不長不短的日子裡，所有的辛苦即將變為甘甜的果實。

首先要感謝的是我的指導教授 柯安男老師，不僅在課業、研究領域上對學生細心、耐心地教導解惑，更在生活方面上以”柯爸爸”的角色，關心學生在外的生活狀況，在此敬上最崇高的敬意。並感謝口試委員：趙桂蓉 教授、葉君棣 教授、李國禎 教授能在百忙之中參加學生口試，對論文內容提出寶貴的指導與建議。

辛苦的研究生活中，感謝實驗室的所有成員，包括：姊丫 佳純、同學 雅珊、學弟妹們 饒哥、大朱、心怡、苜瑛、維哲、子華、瑾瑜，你們在實驗上的幫忙及 BBS 站上極度詼諧之”寒暄”。在此，我要對你們說：謝啦！特別謝謝 志煒、賴董學長，你們兩位在實驗上認真指導著我、待人處事之禮儀以及社會經驗之傳承、親身體驗...等，均對我受益匪淺；也是在這兩年裡，令我有深刻印象，值得回憶之處。

最後，感謝我的父母與家人在生活上與精神上的支持，使得我在求學生涯中，無任何後顧之憂；謝謝你們的支持與鼓勵。最後，本論文獻給長年不良於行 我的父親。

摘要

使用固定床流動反應器，研究氣態的環己酮？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。選擇兩種系列的觸媒：AISBA-15(X)與 AIMCM-48(X)，X 為 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比。利用 X 射線繞射儀、掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡、表面積測定儀、感應偶合電漿原子發射光譜分析儀、氮氣的溫度程控脫附儀及霍氏紅外光譜儀，鑑定觸媒結構、外表型態、孔洞形狀、表面積、矽及鋁含量比例以及酸量與強度。結果顯示兩種系列的觸媒，其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比愈小，表面積亦愈小，酸量則愈大；但觸媒結構不受影響，仍然維持六角形之孔洞結構。

由環己酮？的反應結果，發現 MCM-48 系列觸媒比 SBA-15 系列觸媒呈現較佳的催化活性，因前者具有三維相通的孔道結構以及較大的表面積。而環己酮？轉化率隨著反應溫度與接觸時間的增加而增加；但己內醯胺的選擇率則呈現相反的趨勢。使用乙醇與正己醇為溶劑時，由於脫水反應生成水蒸氣，使觸媒穩定性與己內醯胺產率大為提升。在 350 ，正己醇為溶劑， W/F_{CHO} 為 74.6 g.h/mol 與載流時間 130 小時的條件下，AISBA-15(20)與 AIMCM-48(20)的催化結果皆可獲得大於 92 mol% 之環己酮？轉化率以及 91 mol% 之己內醯胺的選擇率。

Abstract

The Beckmann rearrangement of gaseous cyclohexanone oxime (CHO) to produce ϵ -caprolactam (ϵ -C) has been studied using a fixed bed, integral flow reactor. Two types of solid acid catalysts were chosen viz. AISBA-15(X) and AIMCM-48(X) where X denotes the SiO₂/Al₂O₃ molar ratio. The catalytic properties, i.e., the structure, the morphology, the pore structure, the surface area, the SiO₂/Al₂O₃ molar ratio and the acid amount were characterized by various methods of powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, surface analyzer, inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer, temperature programmed desorption of ammonia and Fourier-transformed infrared spectroscopy. As the SiO₂/Al₂O₃ molar ratio of these two types of catalysts decreases, the surface area diminishes but the acid amount increases. However, the hexagonal pore structure remains unchanged.

In the reaction of CHO, the MCM-48 catalysts exhibit better catalytic activity than SBA-15 catalysts due to the three dimensional pore structure and larger surface area. The CHO conversion enhances with the reaction temperature and the contact time, where the ϵ -C selectivity exhibits the opposite trend. Both the catalyst stability and the ϵ -C selectivity greatly enhance by using ethanol and n-hexanol as the solvents due to the production of water vapor via dehydration. In the reaction of CHO under the conditions, viz. 350 °C, the solvent of n-hexanol, W/F_{CHO} = 74.6 g.h/mol and time on stream 130 h, both AISBA-15(20) and AIMCM-48(20) attain > 92 mol% CHO conversion and > 91 mol% ϵ -C selectivity.

表目

表 2.1 G.C.分析條件	30
表 2.2 產物的分子量和 FID 靈敏度因素	31
表 3.1.1 SBA-15 及 MCM-48 觸媒之 d spacing、 a_0 結果	38
表 3.1.2 觸媒鋁含量、表面積與相對酸量	55
表 3.2.1 觸媒反應結果與表面積、相對酸量比較表	66
表 3.2.2 AISBA-15(20)觸媒溶劑效應之催化反應結果	77
表 3.2.3 AIMCM-48(20) 觸媒溶劑效應之催化反應結果	77

圖目

圖 1.1 MCM 中孔型分子篩之結構圖(a)MCM-41 ; (b)MCM-48 ; (c)MCM-50	9
圖 1.2 C ₁₆ TMAB 在水中之相圖	10
圖 1.3 SBA-15 之合成構圖	12
圖 2.1 同步輻射 X 光粉末繞射裝置圖	22
圖 2.2 B.E.T.儀器裝置圖	24
圖 2.3 (a)TPD 實驗填充觸媒之 U 型管圖 (b) TPD 實驗儀器裝置圖	26
圖 2.4 (a)反應管裝置圖 (b)固定床反應器流程圖	29
圖 2.5 苯為溶劑之 G.C.圖譜	31
圖 2.6 甲苯為溶劑之 G.C.圖譜	32
圖 2.7 乙醇為溶劑之 G.C.圖譜	32
圖 2.8 正己醇為溶劑之 G.C.圖譜	32
圖 3.1.1 Si-SBA-15 鍛燒前後的粉末小角度 XRD 圖譜	34
圖 3.1.2 Si-MCM-48 鍛燒前後的粉末 XRD 圖譜	35
圖 3.1.3 Si-與 AISBA-15(X)之粉末小角度 XRD 圖譜	36
圖 3.1.4 Si-與 AIMCM-48(X)之粉末 XRD 圖譜	37

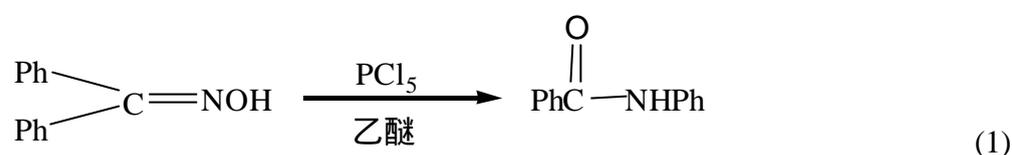
圖 3.1.5 Si-SBA-15 觸媒之 SEM 圖	40
圖 3.1.6 SBA-15 觸媒之 TEM 圖(a)Si-SBA-15	
(b)AISBA-15(20)	42
圖 3.1.7 MCM-48 觸媒之 TEM 圖(a)Si-MCM-48	
(b)AIMCM-48(20)	43
圖 3.1.8 Si-SBA-15 鍛燒前後之 ^{29}Si -NMR 圖譜	45
圖 3.1.9 Si-MCM-48 鍛燒前後之 ^{29}Si -NMR 圖譜	45
圖 3.1.10 AISBA-15(X)系列 ^{29}Si -NMR 圖譜	46
圖 3.1.11 AIMCM-48(X)系列 ^{29}Si -NMR 圖譜	46
圖 3.1.12 AISBA-15(20)鍛燒前後之 ^{27}Al -NMR 圖譜	48
圖 3.1.13 AIMCM-48(20)鍛燒前後之 ^{27}Al -NMR 圖譜	48
圖 3.1.14 AISBA-15(X)系列之 ^{27}Al -NMR 圖譜	49
圖 3.1.15 AIMCM-48(X)系列之 ^{27}Al -NMR 圖譜	50
圖 3.1.16 SBA-15(X)系列之 TPD 圖譜	53
圖 3.1.17 MCM-48(X)系列之 TPD 圖譜	54
圖 3.1.18 SBA-15 系列觸媒之 FT-IR 圖譜	57
圖 3.1.19 MCM-48 系列觸媒之 FT-IR 圖譜	58
圖 3.2.1 環己酮? 在 SBA-15 系列觸媒之催化結果圖	62
圖 3.2.2 環己酮? 在 MCM-48 系列觸媒之催化結果圖	63
圖 3.2.3 AISBA-15(X)系列在 300 時, 苯為溶劑, 轉化率與	

選擇率對載流時間關係圖	64
圖 3.2.4 AIMCM-48(X)系列在 300 時, 苯為溶劑, 轉化率與 選擇率對載流時間關係圖	65
圖 3.2.5 AISBA-15(X)系列在 300 時, 正己醇為溶劑, 轉化率與選擇率對載流時間之關係圖	67
圖 3.2.6 AIMCM-48(X)系列在 300 時, 正己醇為溶劑, 選擇率與選擇率對載流時間之關係	68
圖 3.2.7 環己酮? 轉化率對觸媒相對酸量之關係圖	69
圖 3.2.8 AISBA-15(20)觸媒之反應溫度對轉化率與選擇率 的影響圖	71
圖 3.2.9 AIMCM-48(20)觸媒之反應溫度對轉化率與選擇率 的影響圖	72
圖 3.2.10 AISBA-15(20)觸媒之溶劑對轉化率與 己內醯胺選擇率的影響圖	75
圖 3.2.11 AIMCM-48(20)觸媒之溶劑對轉化率與 己內醯胺選擇率的影響圖	76
圖 3.2.12 最佳化之轉化率與選擇率圖	79
圖 3.2.13 產物產率對接觸時間的關係圖	81
圖 3.2.14 環己酮? 在 AISBA-15(20)觸媒的反應途徑	82

第一章緒論

1.1 貝克曼重排反應

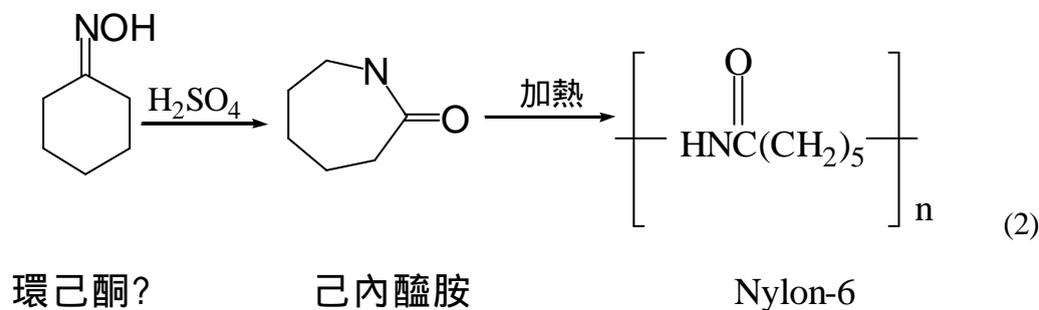
在乙醚中以傳統酸觸媒如 H_2SO_4 、 PCl_5 、多聚磷酸等為催化劑，經重排生成 N-取代的醯胺 RCONHR ，這是在 1886 年 E.O. Beckmann 以二苯基酮？做實驗時所觀察到的反應，稱為貝克曼重排反應¹。(Beckmann rearrangement)以式(1)所示。



二苯基酮？

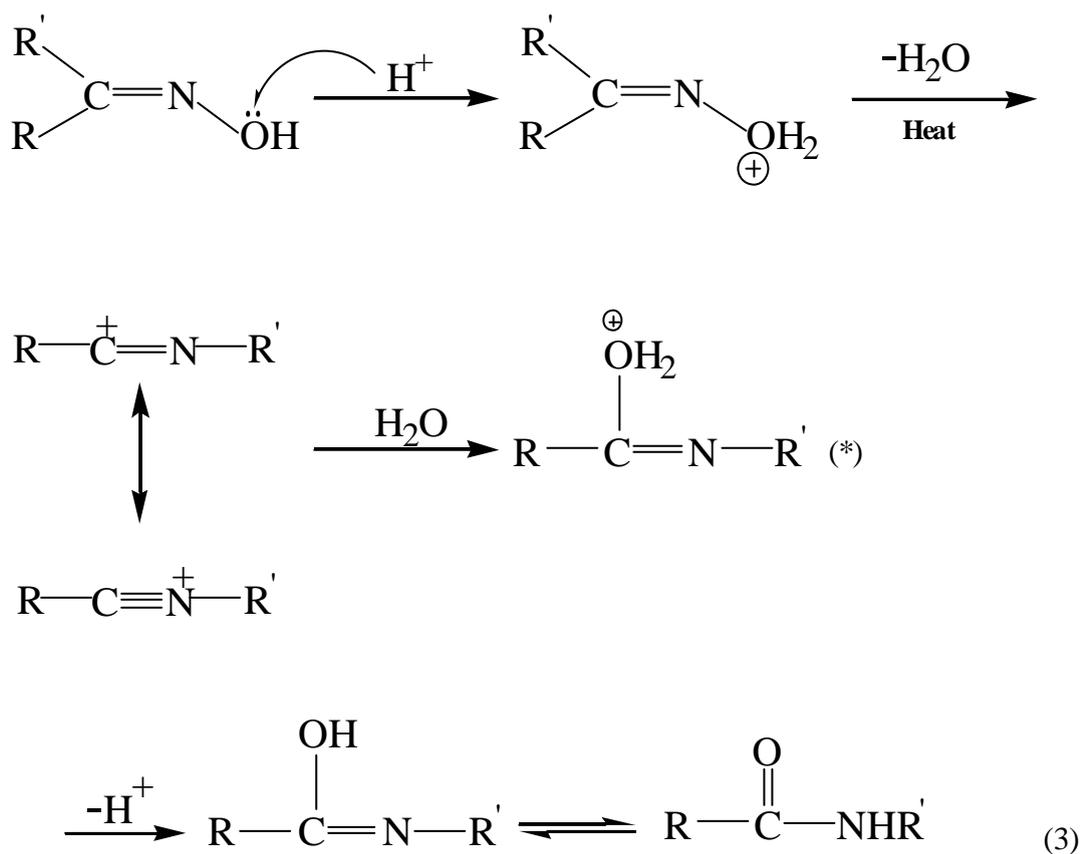
N-苯基苯甲醯胺

由環酮所合成的？類化合物，經過貝克曼重排，可以將氮放入環中，因此，己內醯胺的製備亦是如此。貝克曼重排在合成的應用上是相當重要，如胺及己內醯胺的製備，例如合成尼龍-6(Nylon-6)^{1, 2, 3}。如式(2)所示。



酮? ($R_2C=NOH$)在酸性條件下，使得? 上的 OH 基變成一個良好的離去基時，可進行重排反應。當 OH 基離去時，形成由氮所穩定的陽離子(nitrilium ion)；此時，碳上的 R'基藉著化學位移移到親電性的氮上，形成碳陽離子的共振型態，接著反應中的水會與碳陽離子鍵結形成式(3)之(*)，經由去質子化，形成類似 keto-enol form 形式。

反應機構如下(3)。

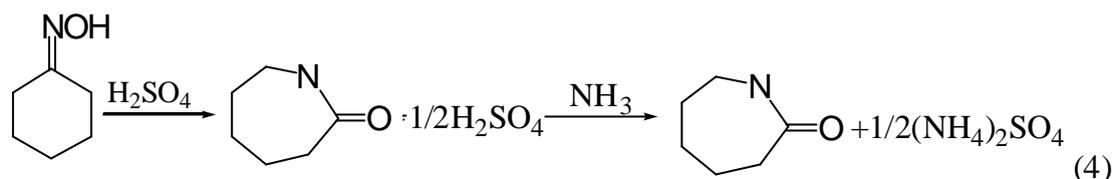


我們可以發現到整個反應機構中並無水或氫離子的消耗或生成。

1.2 己內醯胺的製程

己內醯胺(ϵ -caprolactam)是用來製造尼龍-6(Nylon-6)人造纖維的主要材料，其合成方法很多，皆屬於液相均態反應。大致可以分為兩種，一種是不經過水化過程，而以其他方式產生¹；另一種是由環己酮肟(Cyclohexanone oxime)經由貝克曼重排反應，轉變成為己內醯胺^{2, 3}。這就是我們所採用的方法。

一般工業的製程是將環己酮肟，在 100~120 °C 之間，以濃硫酸催化環己酮肟進行貝克曼重排反應，以轉變成為己內醯胺硫酸鹽。然後，再以大量氨水中和硫酸，其己內醯胺硫酸鹽，再經過純化可以得到己內醯胺。因此，整個製程中會伴隨大量的硫酸銨且大量的濃硫酸對反應器具具有腐蝕性，不利於工業上經濟價值^{1, 2, 3}。所以，提高己內醯胺的產量以及減少硫酸銨的生成，是急需解決的問題之一。其反應式(4)如下。



雖然使用濃硫酸作催化劑具有很高的選擇性，但是存在如下的缺點：

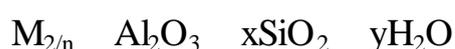
- (1) 產生大量的硫酸銨副產物，不易與產物分離。
- (2) 由於濃硫酸的存在，反應設備腐蝕嚴重。
- (3) 反應放熱劇烈，如何轉移熱量成為生產中的大問題。
- (4) 產生大量的廢水污染環境。

近年來，許多人利用酸性固態觸媒來替代濃硫酸，進行貝克曼重排反應的催化過程，將環己酮轉變成己內醯胺。目前嘗試使用於此反應的固體酸觸媒有 Y、H、HZSM-5、Mordenite、SAPO-11、SAPO-5、TS-1、TS-2、MCM-41、MCM-22^{4, 5, 6, 7, 8, 9} 等，由於固體酸性觸媒容易處理，且不會有大量的硫酸銨的生成，是值得研究的課題。

1.3 沸石種類

沸石是高度結晶的矽酸鋁水合物，脫水後形成之理想晶體，有均勻的孔洞體積，孔洞大小約 0.3~1.0nm，具有穩定、抗壓、抗熱、與抗拉的性質。晶體孔洞大小主要決定於沸石的型態，其次是所含的陽離子與前處理的方式，如鍛燒速率與過濾。近幾年來，沸石已是最受矚目的觸媒，因為它們在多種酸性觸媒型態的催化反應裡，具有高度活性與特定的選擇性。這種特定的選擇性是與其所具有非常細微孔洞結構有關。

沸石的結構包含三度空間結構的 SiO_4 與 AlO_4 四面體結構，每一個四面體的中心，都有一個矽或鋁原子。氧原子則由相鄰的四面體共用，這些矽和鋁的四面體能以各種比例存在，並且有多種方式排列。其結構式為：

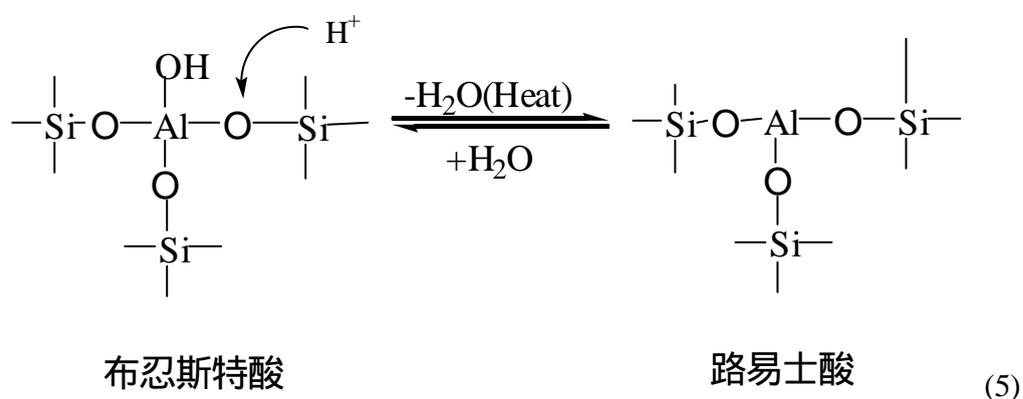


其中 M=金屬離子，n=金屬離子價數，x、y= SiO_2 及 H_2O 之分子數，一般 $x \geq 2$ 。

沸石表面可同時具有布忍斯特酸及路易士酸，即觸媒表面有質子授與能力及接受電子能力，其酸強度與酸量大小可以決定觸媒活性及選擇率。

1.3.1 固體酸性觸媒¹⁰

固體酸性觸媒之酸性中心可以是布忍斯特酸(Brønsted acid), 也可以為路易士酸(Lewis acid)型態。前者是送一個質子給未飽和的碳氫化合物; 後者是一個電子接受者, 可以從碳氫化合物中移掉一個負價氫離子。假設一個由四面體組成的矽氧晶格中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代時, 則產生的淨負電荷必須靠近附近的正離子來予穩定, 這個正離子可以藉由水的分解來提供, 而同時也在鋁原子上生成一個氫氧基(hydroxyl group)。經過此程序所得的固體結構, 其中的鋁及矽皆成四面體的配位, 這就是布忍斯特酸。如果將此固體結構加熱, 則結構中的水分子被趕走, 於是布忍斯特酸轉變成路易士酸型態, 如式(5)所示。在路易士酸的型態中, 有些金屬原子配位數是三價, 而有些是四價; 此兩種酸性中心皆可以進行酸催化反應。



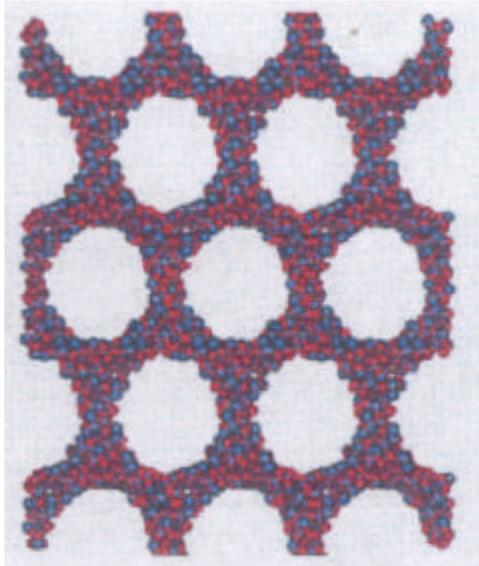
1.3.2 MCM-48 觸媒簡介

1992 年美國 Mobil 公司首次報導 M41S 系列中孔型分子篩 (mesoporous sieves), 利用帶正電性的四級銨鹽界面活性劑當模版與帶負電荷的矽酸鹽結合而成。這類材料具有 2-10 nm 可以調整的孔洞大小、大的表面積($\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$)和較高的熱穩定性等優點, 在催化、吸附上有良好的前景。M41S 系列分子篩包括 MCM(mobile composition of matter)-41(六角晶型結構)、MCM-48(立方晶型結構)、MCM-50(層狀晶型結構)如圖 1.1 所示^{9, 12}。在過去 7 年中數以百計的研究論文中, 報導最多的是一維孔道六角晶型規則排列的 MCM-41 中孔型分子篩, 而有關於三維孔道立方晶型結構的 MCM-48 則研究很少, 與 MCM-41 相比, MCM-48 因為具有三維相通的孔道結構, 更利於反應物質的輸送而且不易堵塞孔道, 因此無論是在催化、吸附等方面都具有更加誘人的應用前景。

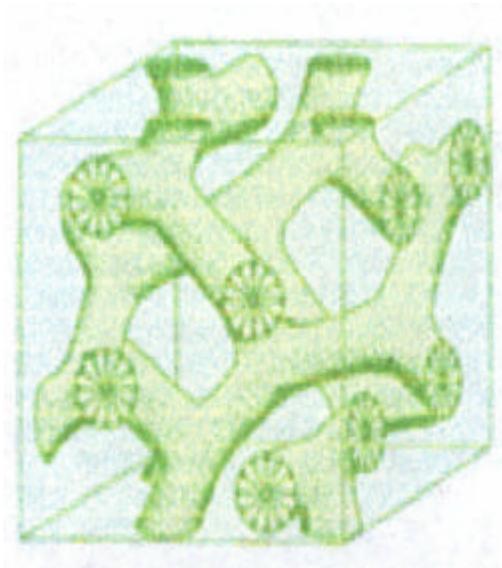
至於 MCM-48 的合成機制是以矽源為四乙基原矽酸鹽, 有機模版在溶液中形成任意排列的棒狀微胞(rod-like micelles), 棒狀微胞的內部為疏水端, 而棒的表面為親水端且為正電, 接著帶負電的矽酸鹽陰離子靠著靜電作用力與之接觸並包圍在棒狀微胞表面形成一層壁, 然後這些任意排列的棒狀複合物藉由鹼催化凝聚作用(base catalyzed condensation)進行自發性的堆積成為 MCM-41 的結構¹¹。

¹²; Davis¹⁴ 等人的研究中他們提出如下的觀念:當 C₁₆TMAB (Cetyltrimethylammonium bromide) 為模版, 在 25 °C 時, 隨著有機模版形成的相及相轉移的臨界微胞濃度(critical micelle concentration) 為 0.03wt%~11wt% , 形成球形微胞(spherical micelles) ; 11wt%~20.5wt% , 形成棒狀微胞(rod-like micelles) ; 26wt%~75wt% , 形成六角形液晶相(hexagonal liquid crystalline phase)如圖(a) ; 濃度再繼續增加時, 先後會形成立方晶相(cubic phase)如圖(b)及層狀晶相(lamellar phase)如圖(c) , 因此適當控制有機模版濃度可以獲得想要的產物結構。如圖 1.2 為 CTMAB 界面活性劑在水中的相圖¹⁵。

(a)



(b)



(c)

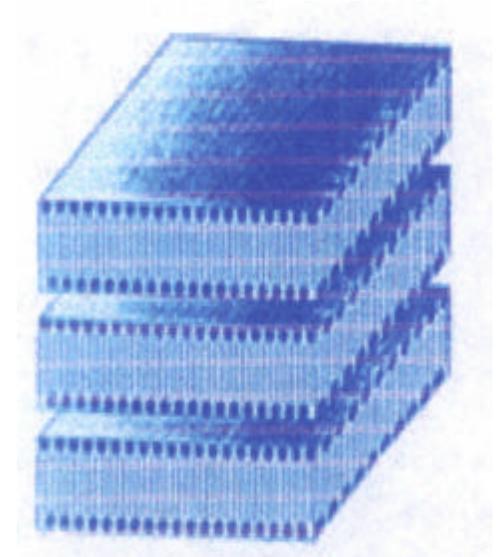


圖 1.1 MCM 中孔型分子篩之結構圖。(a)MCM-41；(b)MCM-48；(c)MCM-50。

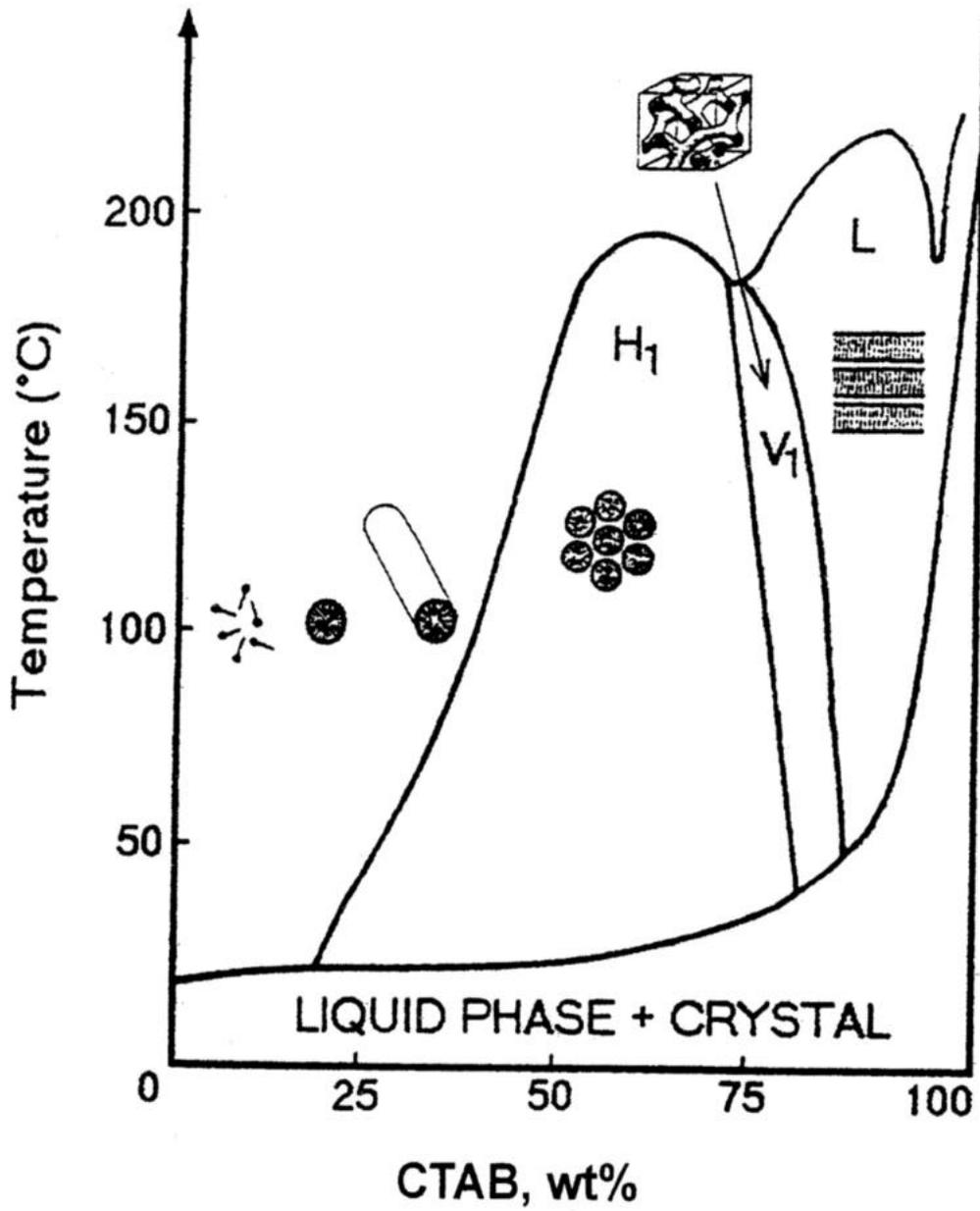


圖 1.2 C₁₆TAB 在水中之相圖。

1.3.3 SBA-15 觸媒簡介

SBA-15 是由美國 U.C Santa Barbara G.D. Stucky 教授等人所成功合成出來的新型觸媒 (Santa Barbara Amorphous)。它是由非離子型三團區塊共聚物 (triblock copolymer) 為有機模版、極酸環境下 ($\text{pH} < 1$) 可以合成出孔徑大小範圍 47~300Å，管壁厚度 31~64 Å，材料穩定性極佳且結構為六角形排列或立方排列的中孔型分子篩。這種高分子共聚物 $(\text{EO})_n-(\text{PO})_m-(\text{EO})_n$ 之 EO 團是屬於親水性的高分子，PO 團是屬於疏水性的高分子。由於非離子性三團區塊共聚物本身沒有庫倫靜電力的影響，彼此之區塊可以堆疊更緊密。文獻中也指出調整 m/n 比值來改變其親水和疏水性，以及晶相^{16, 17}。例如使用 $(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$ 可得六角形排列的 SBA-15、 $(\text{EO})_{106}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{106}$ 可得立方排列的 SBA-16。以下是調整 EO/PE 比值所合成出的結構：

EO/PO=0.07~1.5	六角形排列的結構,如 $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$ 。
EO/PO < 0.07	當濃度低時(0.5~1wt%)為六角形排列的結構 ; 當濃度高時 (2~5wt%) 為層狀排列的結構 ,如 $(EO)_5(PO)_{70}(EO)_5$ 。
EO/PO > 1.5	立方排列的結構 , 如 $(EO)_{100}(PO)_{39}(EO)_{100}$ 、 $(EO)_{80}(PO)_{30}(EO)_{80}$ 。

根據 Stucky 等人對於 SBA-15 合成機制所提出的看法是在酸性條件下，HCl 中的 H^+ 會取代水分子而與界面活性劑(S^0)中的氧形成氫鍵；當 PH 值 < 1 時，矽酸鹽聚合物會帶正電(T^+)，利用(S^0H^+)(XI^+)的形式間接形成中孔洞結構($S^0H^+XI^+$)，其推測的機構為^{16, 17}：

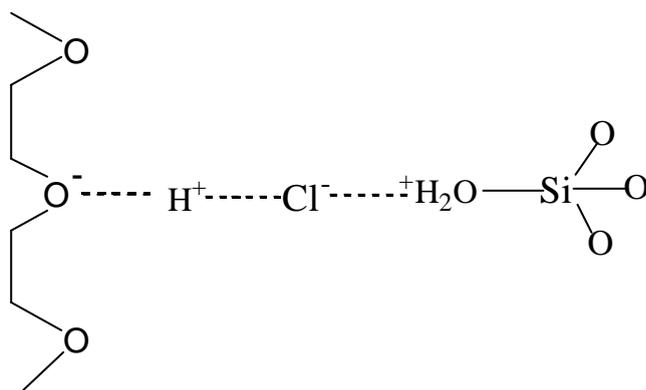


圖 1.3 SBA-15 之合成機制圖。

1.4 論文動機與目的

本篇論文研究氣態的環己酮在固體酸觸媒作為催化劑之下，經由貝克曼重排反應生成己內醯胺。異相觸媒催化貝克曼重排反應具有容易處理、不產生硫酸銨的特性，可以消除使用強酸的缺點，而受到高度重視。

目前為止，已知使用過的固體酸觸媒包含有 Y、H、HZSM-5、Mordenite、SAPO-11、SAPO-5、TS-1、TS-2、MCM-41、MCM-22 等^{4, 5, 6, 7, 8, 9}。例如 Aucejo⁴ 等人在 1986 年把 Y 型沸石以 Na 離子做不同程度的交換來探討反應，結果發現布忍斯特酸量與己內醯胺之選擇性呈現良好的線性關係。到了 1992 年，Thangaraj¹³ 等人研究了含鈦分子篩 TS-1、ZSM-5 及 silicalite 的催化活性，結果發現不含布忍斯特酸性點 TS-1 的反應最佳。他們更具體地認為分子篩骨架中 Al³⁺ 是導致活性和選擇率較低的原因；而 Ti 的引入不僅提高了活性及選擇性，而且改善了催化劑的穩定性。最近，Ko^{5, 6} 等人以 H、HZSM-5、Mordenite 及 MCM-41 作為更深入的探討，發現貝克曼重排反應活性主要是在布忍斯特及路易士酸性點上；但是對於 H 觸媒而言，則是以路易士酸性點為主。根據上述說明了固體酸觸媒在貝克曼重排反應裡具有不同的結論；迄今文獻中仍然缺乏有關 SBA-15 以及 MCM-48 中孔型分子篩對於貝克曼重排之探討。所以，

我們選用了中孔型分子篩 SBA-15 及 MCM-48 作為固體酸觸媒，研究環己酮？經貝克曼重排反應生成己內醯胺。本論文的目的包括(1)製備不同結構與酸性的中孔型分子篩：SBA-15 與 MCM-48 觸媒，其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值為 20/40 與 80 (2)鑑定觸媒的性質，使用 XRD、BET、ICP-AES、 ^{27}Al 及 ^{29}Si MAS-NMR、TEM、 NH_3 -TPD 及 FT-IR 來鑑定觸媒結構與組成、表面積、酸量及酸強度大小。(3)探討環己酮？的反應途徑。研究反應結果與觸媒性質的相關性，並尋求合適的反應條件。

第二章 實驗

2.1 觸媒的簡寫代號

本論文中所提到的觸媒，為了便於區別，特定其符號，如下所述：
例如 AISBA-15(20)，即代表此觸媒為 AISBA-15， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 20。AIMCM-48(20)，即代表此觸媒為 AIMCM-48， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 20。

2.2 實驗試劑

2.2.1 反應試劑

1. 環己酮? (Cyclohexanone oxime): E. Merck 公司產品，分子式 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ，F.W.=113.16，純度大於 98%。使用前需要先純化，將其溶於苯中，並以分液漏斗分離不溶物，取出澄清液以真空旋轉蒸發器(vacumn rotary evaporator)濃縮生成結晶。

2.2.2 觸媒原料、製備及處理：

1. 配製 Si-SBA-15

(1)原料:Sodium aluminate: Riedel- de Haen 公司產品。

Tetraethyl orthosilicate: Aldrich 公司產品。

Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene

glycol)-block-poly(ethylene glycol):簡稱 P-123,平均分子量

5800 Aldrich 公司產品。

Cetyltrimethylammonium bromide: C₁₆TMAB Aldrich 公司產品。

Sodium hydroxide: Riedel- de Haen 公司產品。

鹽酸(37%): Riedel- de Haen 公司產品。

去離子水: 使用 Syborn/Barnstead NaNO₃ 製造去離子水。

(2)製備: 先將 8 g P-123 溶於 60g 的去離子水中 (35 °C), 充分混合攪拌均勻。1.5 小時後, 加入 232 ml(2M)的 HCl 水溶液於上述溶液中。攪拌 10 分鐘後加入 18.2 ml 的 TEOS, 觀察整個溶液有產生白色沉澱後, 開始計時攪拌 20 小時。20 小時後, 將溶液倒入鐵弗龍杯, 移入壓力鍋中鎖緊, 並置於 90 °C 烘箱 24 小時, 使結晶物產生。最後將結晶物過濾、水洗、乾燥後, 在 500 °C 下鍛燒 8 小時, 即可得到 Si-SBA-15 觸媒。

2. 配製 AISBA-15(X), X=20、40、80。

分別取 0.770 g、0.385 g、0.193 g 的 Sodium aluminate 加入 500 ml 的去離子水中(35 °C)攪拌。約 5 分鐘後, 將 Si-SBA-15 加入上述的溶液中, 開始計時攪拌 12 小時。12 小時後, 將整杯溶液過濾、水洗、乾燥後, 在 500 °C 下鍛燒 8 小時, 即可得 AISBA-15(X) X=20、40、

80 觸媒。

3. 配製 Si-MCM-48

取 17.67g 的 C_{16} TMAB 溶於 100g 的去離子水中(35) 依序加入 1.94 g NaOH 21.05 g TEOS, 攪拌 60 分鐘, 使其充分混合。最後, 將溶液倒入鐵弗龍杯, 移入壓力鍋中鎖緊, 並置於 100 烘箱 72 小時, 使結晶物產生。72 小時後, 將整個壓力鍋置於室溫下, 自然冷卻到 35 , 以 2M 的 HCl 水溶液調整 pH 值, 讓結晶物有一定的晶型, pH 值調整在 7。再將溶液倒入鐵弗龍杯, 移入壓力鍋中鎖緊, 並置於 100 烘箱 24 小時。最後將結晶物過濾、水洗、乾燥後, 在 550 下鍛燒 6 小時, 即可得到 Si-MCM-48 觸媒。

4.配製 AlMCM-48(X), X=20、40、80。

取 17.67 g 的 C_{16} TMAB 溶於 100 g 的去離子水中(35)依序加入 1.94 g NaOH 21.05 g TEOS 及 sodium aluminate 分別為 0.972 g 0.486 g、0.243 g, 攪拌 60 分鐘, 使其充分混合。最後, 將溶液倒入鐵弗龍杯, 移入壓力鍋中鎖緊, 並置於 100 烘箱 72 小時, 使結晶物產生。72 小時後, 將整個壓力鍋置於室溫下, 自然冷卻到 35 , 以 2M 的 HCl 水溶液調整 pH 值, 讓結晶物有一定的晶型, pH 值調整在 7。再將溶液倒入鐵弗龍杯, 移入壓力鍋中鎖緊, 並置於 100 烘箱 24 小

時。最後將結晶物過濾、水洗、乾燥後，在 550 °C 下鍛燒 6 小時，即可得到 AIMCM-48(X)，X=20、40、80 觸媒。

2.2.3 鑑定產物的試劑

1. 5-己烯? (5-Hexenenitrile): 東京化成(T.C.I.)公司產品，分子式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ，F.W.=95.14，純度大於 99.5%。
2. 己烷? (Hexanenitrile): Aldrich 公司產品，分子式 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ ，F.W.=97.16，純度 95%。
3. 環己酮(Cyclohexanone): E.Merck 公司產品，分子式 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ，F.W.=98.15，純度大於 99%。
4. 2-環己烯-1-酮(2-Cyclohexene-1-one): Riedel- de Haen 公司產品，分子式 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ ，F.W.=96.13，純度大於 97%。
5. 苯胺(Aniline): Riedel- de Haen 公司產品，分子式 $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ ，F.W.=93.13，純度大於 99.5%。
6. 環己酮? (Cyclohexanone oxime): E. Merck 公司產品，分子式 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ，F.W.=113.16，純度大於 98%。
7. 己內醯胺(Caprolactam): E. Merck 公司產品，分子式 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ，F.W.=113.16，純度 98%。

2.2.4 其他實驗試劑

1. 氨氣(Ammonia): Conly Gas Ltd.產品，分子式 NH_3 ，純度大於 99.99%。
2. 苯(Benzene): Riedel- de Haen 公司產品，分子式 C_6H_6 ，純度 99.7%。
3. 去離子水:使用 Syborn/Barnstead NaNO 製造去離子水。
4. 氦氣(He):東洋氣體公司，純度 99.999%。
5. 空氣(Air):大統氣體公司。
6. 正己醇(Hexyl alcohol): Aldrich 公司產品，分子式 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ ，
F.W.=102.18，純度大於 99%。
7. 乙醇(Ethanol): Riedel- de Haen 公司產品，分子式 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，
F.W.=46.07，純度大於 99.8%。
8. 甲苯(Toluene): Riedel- de Haen 公司產品，分子式 C_7H_8 ，
F.W.=92.14，純度大於 99.7%。

2.3 實驗儀器

1. 氣相層析儀：中國層析公司產品。分析毛細管柱為 DB-1(J&W);megabore 30m 0.544mm。
2. 數據積分處理系統：SISC，訊華公司產品。
3. 固定床流動型反應器：本實驗室裝設。
4. X 射線繞射儀(1)：新竹同步輻射中心(SRRC)，BL17A 線。
5. X 射線繞射儀(2)：Shimadzu XRD-6000，日本島津公司產品(東海大學)。
6. 紅外線光譜儀：System 2000 FT-IR，Perkin-Elmer 公司產品。
7. 溫度程控脫附儀(TPD)：本實驗室裝設(TCD 購自中國層析公司)。
8. B.E.T.表面積測定儀：QUANTA CHROME 公司產品。
9. 固態核磁共振儀(1)Solid State NMR：德國 BRUKER,DSX400WB (國科會新竹貴儀中心)。
10. 固態核磁共振儀(2)Solid State NMR：德國 Bruker Avance 400 (國科會台南貴儀中心)。
11. 灰化爐：Thermolyne 48000，美國 Thermolyne 公司產品。
12. 掃描式電子顯微鏡：JEOL JXA-840 型。(成功大學)
13. 穿透式電子顯微鏡：JEOL-2010 型。(雲林科技大學)

14. 超薄切片機:Microtome。(中興大學)
15. 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀:德國 Kontron , S-35。
(國科會新竹貴儀中心)。
16. 注射幫浦:Stoelying 公司產品 , model 100。
17. 固定床反應加熱爐:三福全公司產品。

2.4 觸媒性質鑑定

2.4.1 觸媒晶體測定

2.4.1a 同步輻射 X 光粉末繞射儀(synchrotron powder XRD)

首先要感謝清華大學 趙桂蓉教授提供一個機會給學生做 SBA-15 晶體鑑定及 賀有郭先生在繞射儀之操作上協助。使用新竹同步輻射中心(Synchrotron Radiation Research Center-SRRC)的 Wiggler 17A 光束線之 X 光粉末繞射儀來進行 SBA-15 觸媒結構鑑定,同步光源能量為 1.504GeV , Wiggler 17A 光束線之 X 光光源波長為 1.31773Å。裝置示意圖如圖 2.1 所示。

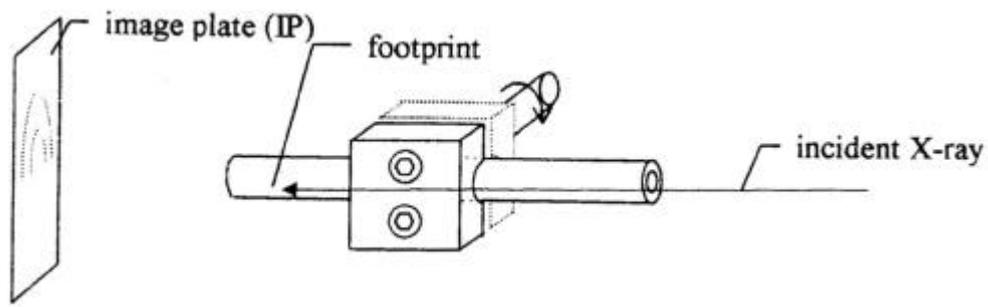


圖 2.1 同步輻射 X 光粉末繞射裝置圖。

2.4.1b X 光粉末繞射儀(powder XRD)

利用 X-射線繞射儀(Rigaku D/MAX- A)來偵測 MCM-48 觸媒的結構性。實驗上以 Cu 靶 K line 為光源，波長 1.54 \AA ，工作電壓為 40KV，工作電流為 35mA，掃描速度為 1.0deg/min，掃描範圍 $2^\circ \sim 10^\circ$ ，由圖譜中可以得到繞射位置與強度。

2.4.2 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy)

以掃描式電子顯微鏡來觀察觸媒晶形之型態，由於觸媒為非良好之導體，所以在檢測前需鍍上一層薄金屬以幫助導電，方能進行 SEM 觀察。

2.4.3 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy)

以穿透式電子顯微鏡來觀察觸媒的孔洞結構及規則性，其中先

將觸媒送到中興大學作切片處理，然後再送到雲林科技大學作電子顯微鏡照相，在相片中可以觀察到觸媒孔洞結構及分佈規則性。

2.4.4 觸媒表面積測定

觸媒的表面積越大，催化反應的活性點可能越多，因此對觸媒的研究而言，這是一個很重要的性質。根據 BET 的原理，我們利用表面積測定儀測的氮氣吸附量，進而算出觸媒的表面積，裝置如圖

2.2。

BET 方法考慮氣體的多層吸附，並有如下的關係式：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{(C-1)P}{V_M C P_0}$$

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: 常數。

根據 $P/V (P_0 - P)$ 對 P/P_0 作圖所得的直線，則

$$S (\text{斜率}) = (C-1) / V_M C$$

$$I (\text{截距}) = 1 / V_M C$$

由此可得 V_M ，並進一步求得表面積。

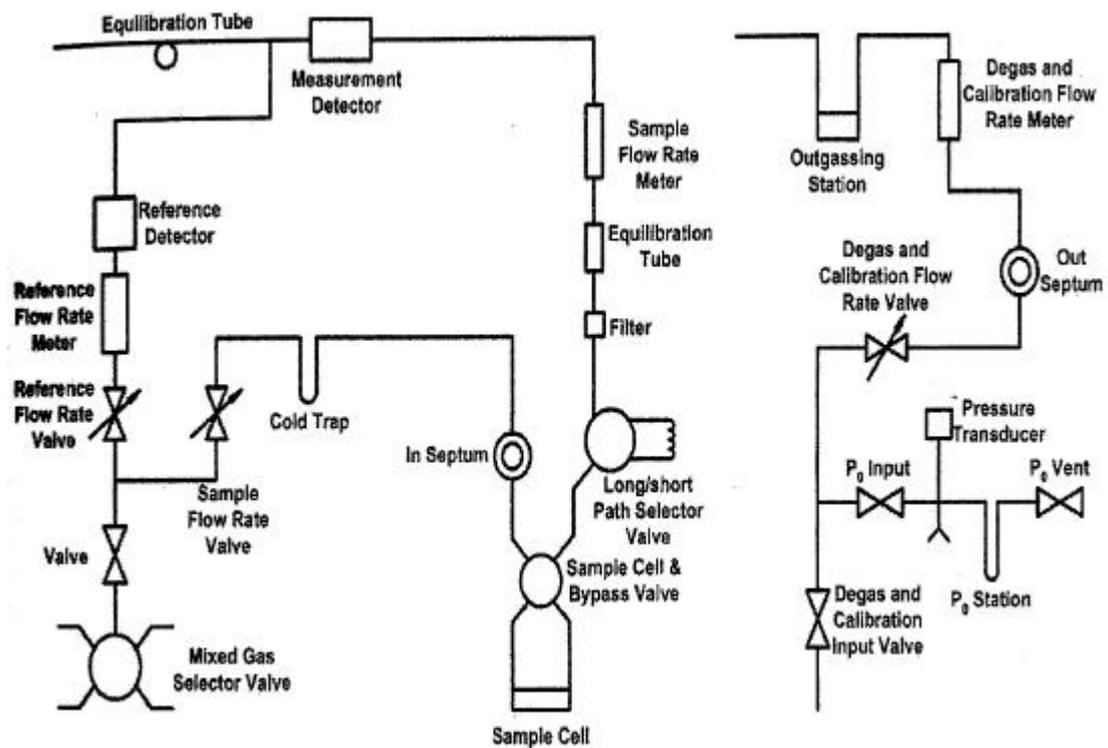


圖 2.2 B.E.T.儀器裝置圖。

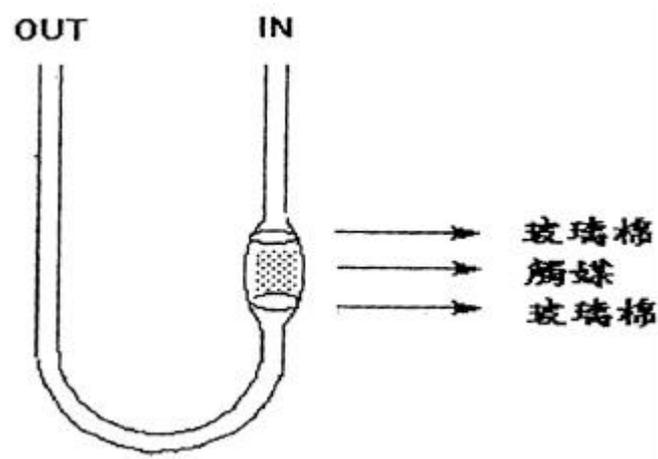
2.4.5 觸媒酸性質的測定

利用本實驗室自行裝設的溫度程控脫附儀(Temperature Programmed Desorption)，如圖 2.3，其目的是在於瞭解觸媒表面酸性點吸附氣體的數量以及強度，即通入所需吸附的氣體，使其吸附在觸

媒之活性點上，吸附的程度因為鍵結力大小的不同可分為物理吸附和化學吸附。在升溫過程中，鍵結力較弱的物理吸附先行脫附；在持續升到較高溫度時，鍵結力較強的化學吸附陸續脫附出來，脫附之氣體經由 TCD 來偵測其脫附氣體的含量。如此即可測得觸媒酸性的強弱及酸量的多寡；實驗操作步驟如下：

1. 秤取 0.1 克觸媒，裝於 U 型管中，如圖 2.3(a)，將 U 型管裝在加熱爐內，如圖 2.3(b)。
2. 通入氫氣 (40ml/min)，在室溫下以每分鐘 10 之速率升溫至 110，持平 1 小時，再次以每分鐘 10 之速率升溫至 500，持平 2 小時後自然降溫。目的是將觸媒所吸附的水份以及雜質氣體完全去除。
3. 降到室溫後，以脈衝方式注入 NH_3 ，每一次注入 10ml，共注入 30 次，以確保 U 型管中的觸媒吸附氫氣是達飽和狀態。
4. 升溫到 110 保持 10 分鐘，再以每分鐘 10 之速率升溫至 550，持平 2 小時直到脫去化學吸附的氣體；TCD 溫度為 100，偵測電流值 160mA，訊號由紀錄器紀錄。

(a)



(b)

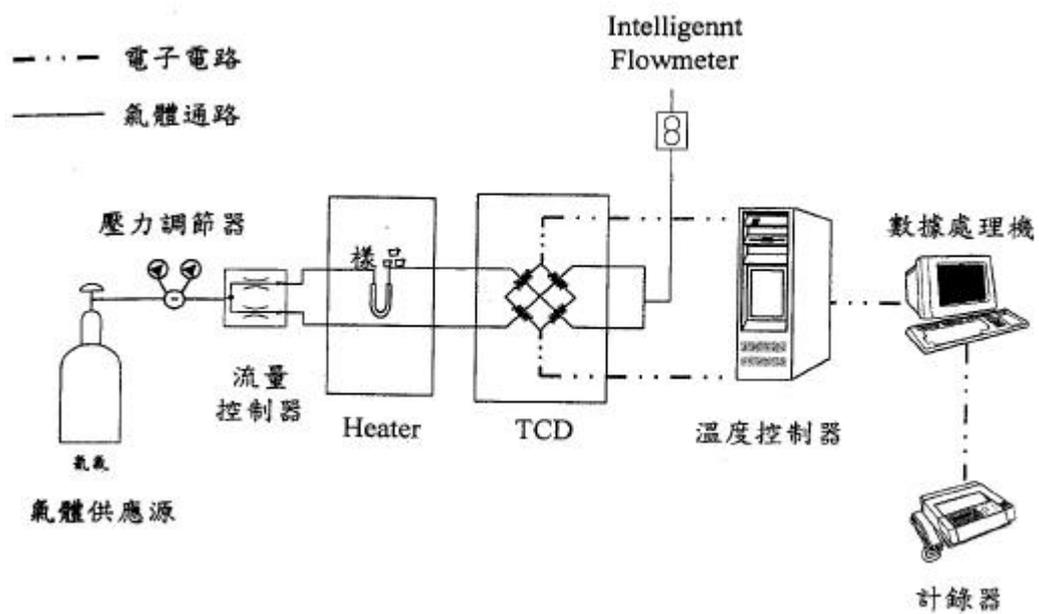


圖 2.3(a) TPD 實驗填充觸媒之 U 型管圖。

(b) TPD 實驗儀器裝置圖。

2.4.6 霍式紅外線光譜儀之測定

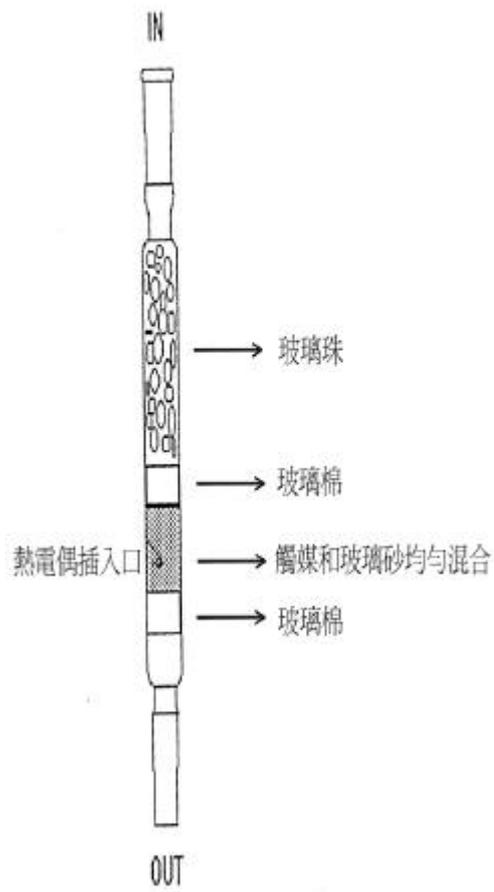
霍式紅外線光譜儀(Fourier transform infra-red)是一種以傅立葉(Fourier)轉換做光譜處理的紅外線光譜儀，其原理為利用分子的紅外線吸收，發射及反射光譜可以假設經由分子的一個振動或轉動能階躍遷至另一個能階所引發能量上的各種改變而加以合理化。

紅外線以穿透式或反射式照射在觸媒樣品上，因為照射的方法不同，所以用來填裝觸媒的 cell 槽也可分為直立式或平鋪式，那麼其兩種 cell 所採用的鹽片也跟著不同。直立式的 cell 所採用的是以 KBr 為材質的透明鹽片，因為 KBr 不會吸收紅外線。紅外線是一種具有熱能量的光，可以使分子被照射後吸收能量產生劇烈震動；不同分子或不同分子間的鍵結所形成的化合物被照射後會產生不同程度的振動，經由接收器處理後，將其振動頻率表現在 FTIR 圖譜上，藉由 FTIR 圖譜可以判定待測物。

2.5 催化反應

1. 取適量觸媒與玻璃砂均勻混合，裝入玻璃反應管中，如圖 2.4(a)，再將反應管接上加熱及進料系統，如圖 2.4(b)。
2. 通入空氣，同時將反應器加熱到 400 ，保持 2 小時，以去除水份，並活化觸媒。
3. 關空氣，降溫至反應溫度(分別為 300 、 350 、 400)，於降溫過程中同時通入氮氣，以除去雜質。
4. 用注射幫浦進料，使反應物在特定溫度下進行反應，並以冷水冷凝器收集液體產物，再注入氣相層析儀進行分析;分析條件:初溫 80 ，保持 2 分鐘，再以 20 /min 之速率升至 220 ，保持 2 分鐘。

(a)



(b)

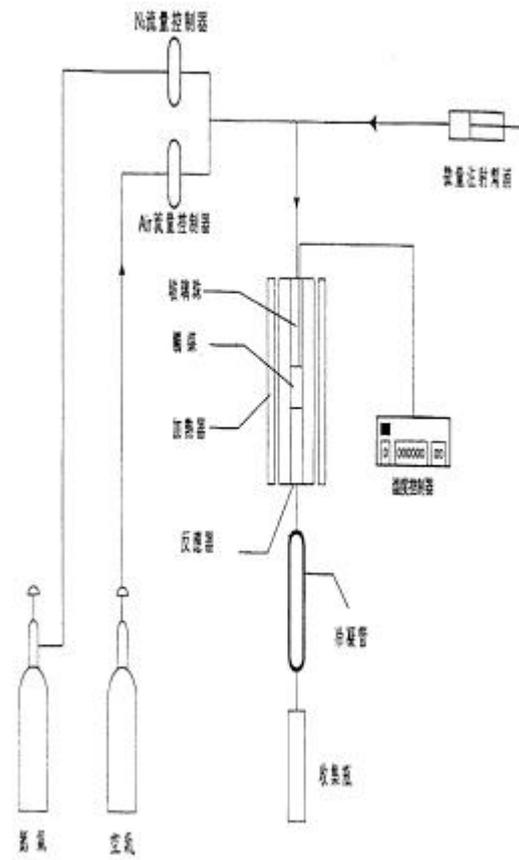


圖 2.4(a)反應管裝置圖。

(b)固定床反應器流程圖。

2.6 產物的鑑定

本論文主要的目的在於使環己酮在觸媒上，直接反應而合成己內醯胺(Caprolactam)，而副產物依序如下：5-己烯腈(5-Hexenenitrile)、己烷腈(Hexanenitrile)、環己酮(Cyclohexanone)、2-環己烯-1-酮(2-Cyclohexene-1-one)以及苯胺(Aniline)。此外，隨著使用的溶劑不同，會產生不同的少量副產物。

G.C.分析條件及 FID 靈敏度因數分別列於表 2.1 及表 2.2 圖 2.5 2.6、2.7、2.8 分別為以苯、甲苯、乙醇、正己醇之 G.C.圖譜。

表 2.1 G.C.分析條件。

CHINA CHROMATOGRAPHY 9800	
分離管柱	DB-1(J&W),30m \times 0.544mm \times 3.00 μ m
注射溫度	220
偵測器	FID
偵測器溫度	220
攜帶氣體	氮氣
氣體流速	10ml/Min
爐體溫度	I.Temp=80 (2Mins),R=20 /Min,F.Temp=220

表 2.2 產物的分子量和 FID 靈敏度因素。

產物/分子量	相對靈敏度 (Sensitivity)	滯留時間(min) (Retention time)
5-Hexenenitrile/95.14	1.24	4.42
Hexanenitrile/97.16	1.59	4.72
Cyclohexanone/98.15	1.34	5.20
2-Cyclohexene-1-one/96.13	1.37	5.61
Aniline/93.13	1.48	6.30
Cyclohexanone oxime/113.16	1.00	7.58
Caprolactam/113.16	0.73	9.70

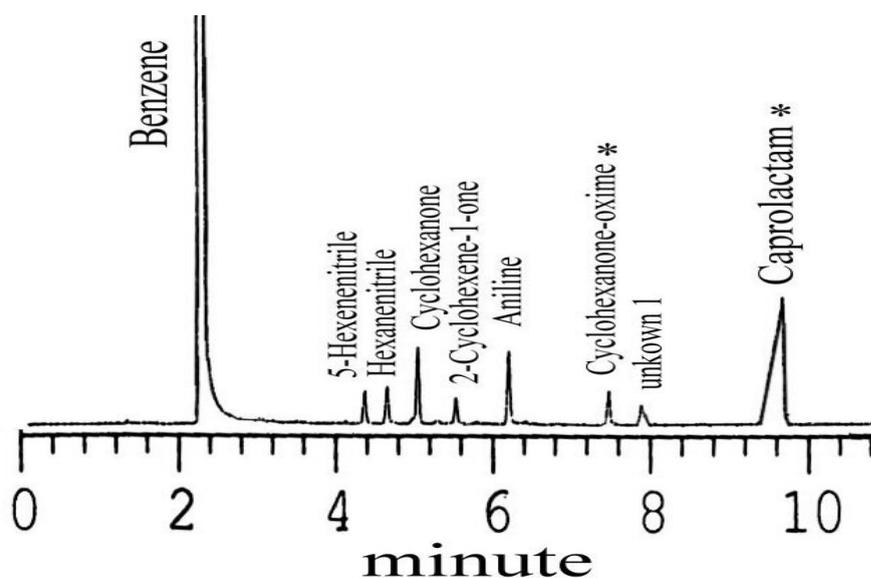


圖 2.5 苯為溶劑之 G.C.圖譜。

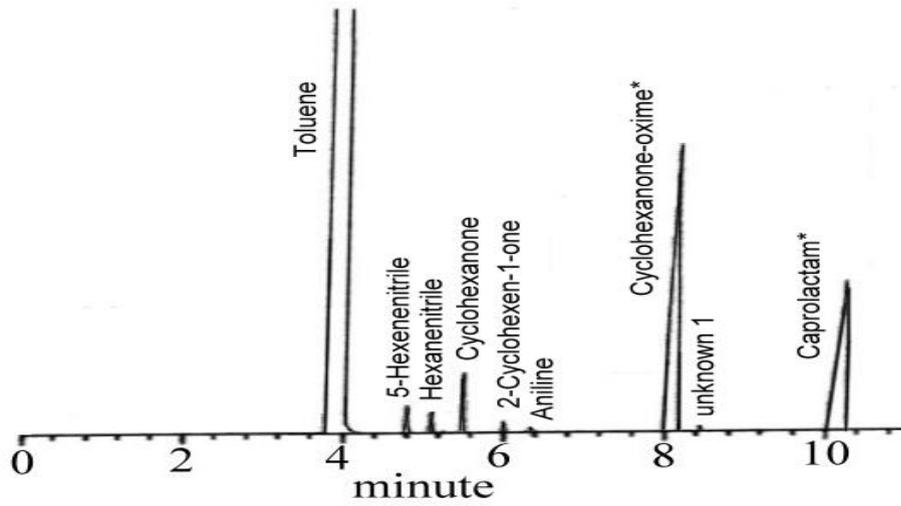


圖 2.6 甲苯為溶劑之 G.C.圖譜。

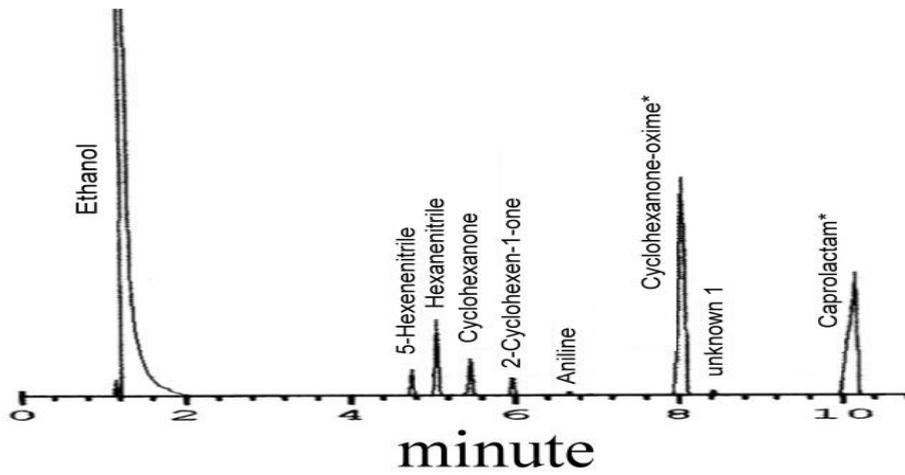


圖 2.7 乙醇為溶劑之 G.C.圖譜。

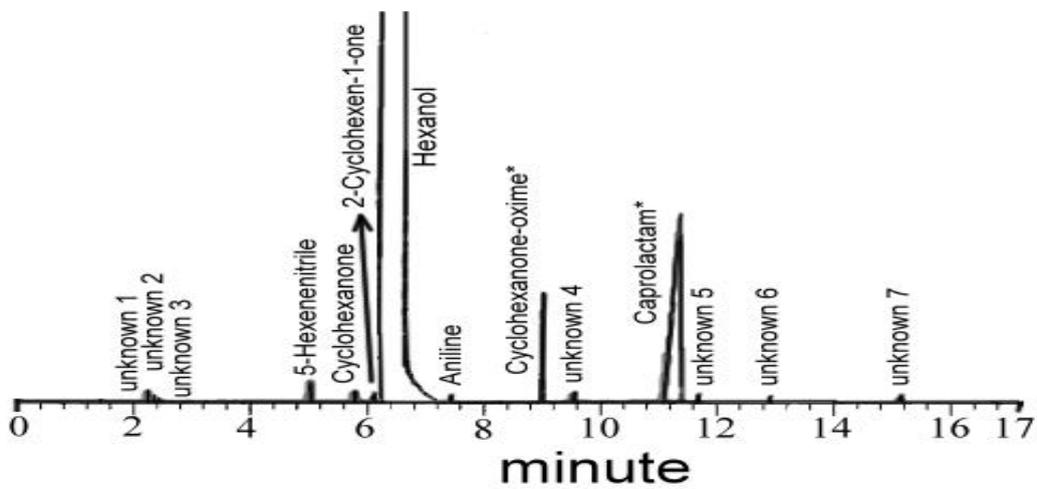


圖 2.8 正己醇為溶劑之 G.C.圖譜。

第三章 結果與討論

3.1 觸媒的物理性質

3.1.1 觸媒晶體的測定

利用 X 射線繞射儀(XRD)探討觸媒的晶體結構。圖 3.1.1 與圖 3.1.2 分別為鍛燒前後 Si-SBA-15、Si-MCM-48 的 XRD 圖譜，顯示了鍛燒前後的觸媒皆具有明顯的 SBA-15 之特徵波峰，(100)、(110)、(200) - 代表六角形晶格排列的繞射面以及 MCM-48 之特徵波峰，(211)、(220)、(321)、(400)、(420)、(332)、(422)、(431) - 代表立方晶格排列的繞射面，兩者均與文獻報導相互吻合^{18, 34}。未鍛燒的 Si-SBA-15 與 Si-MCM-48 分別顯示出一較強波峰 $d_{100} = 107.8\text{\AA}$ 與 $d_{211} = 40.5\text{\AA}$ 由 $a = 2d_{100} \sqrt{3}$ 、 $a = d_{211} \sqrt{6}$ ，算出單位晶格邊長分別為 $a_{100} = 124.5\text{\AA}$ 、 $a_{211} = 99.2\text{\AA}$ 。而鍛燒後的 Si-SBA-15、Si-MCM-48 亦呈現出較強特徵波峰，其 d 值與 a 值分別為 $d_{100} = 102\text{\AA}$ 、 $a_{100} = 117.8\text{\AA}$ 及 $d_{211} = 36.5\text{\AA}$ 、 $a_{211} = 89.4\text{\AA}$ 。比較鍛燒前後的觸媒，可以發現鍛燒後觸媒會有晶格收縮現象，這是因為在鍛燒過程中除去有機模版所造成，但是在結構上仍然保持著六角形的孔洞排列及立方結構特徵。

圖 3.1.3 及圖 3.1.4 分別為鍛燒後不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的 AISBA-15 及 AIMCM-48 之 XRD 圖譜。各種比例之觸媒皆呈現清晰的特徵波峰。而 AIMCM-48 之 XRD 圖譜中未見 d_{220} 波峰，根據 Inui 等人的解釋是

d_{211} 的繞射波峰變寬(broadening), 但對其結構性沒有多大改變¹⁹。比較各個圖譜, 可以發現觸媒中鋁金屬的多寡並不會影響觸媒結構性的完整。

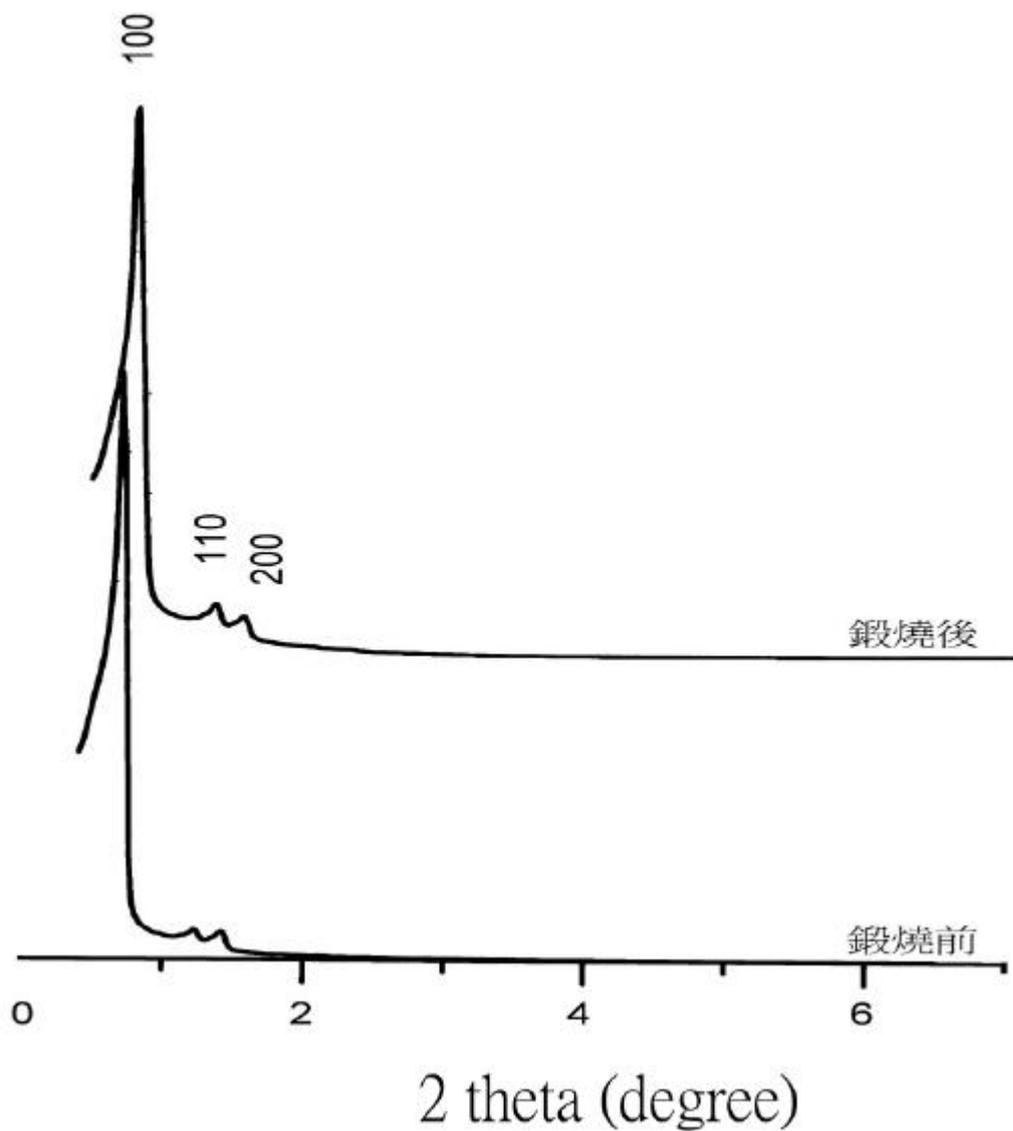


圖 3.1.1 Si-SBA-15 鍛燒前後的粉末小角度 XRD 圖譜。

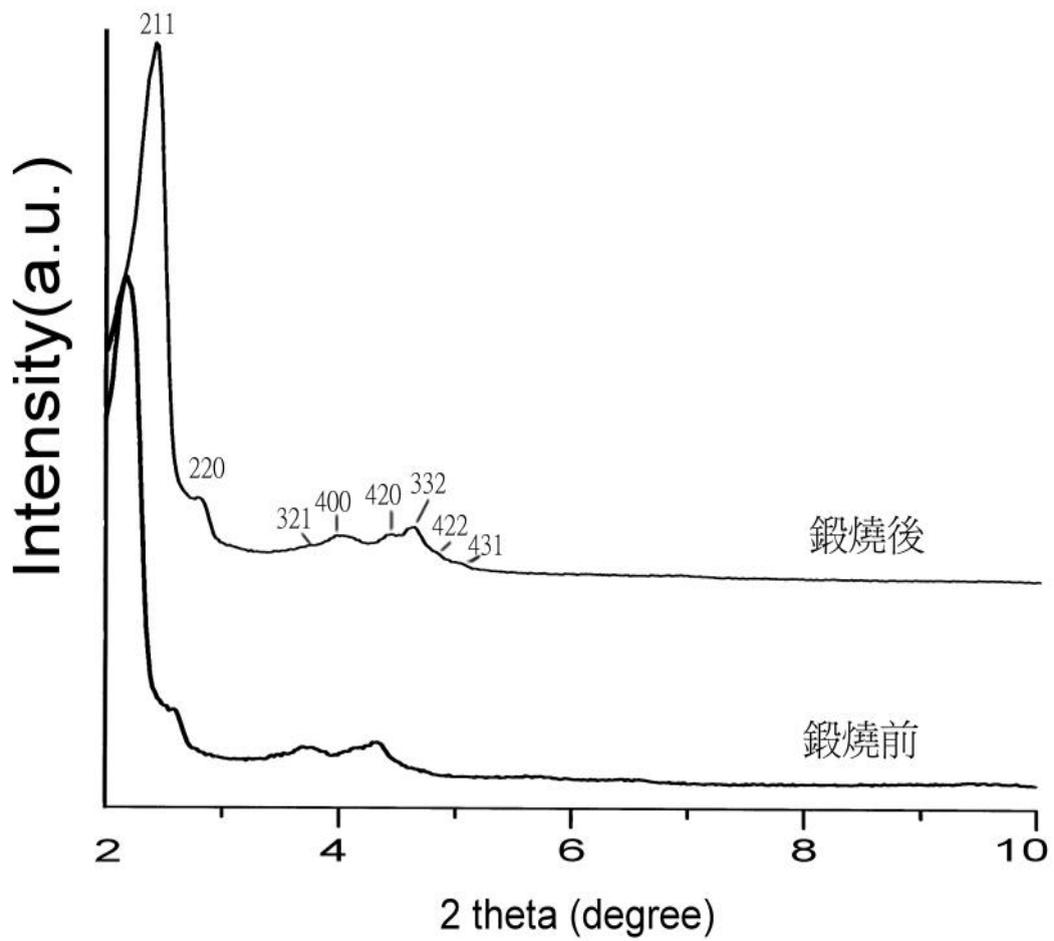


圖 3.1.2 Si-MCM-48 煅燒前後的粉末 XRD 圖譜。

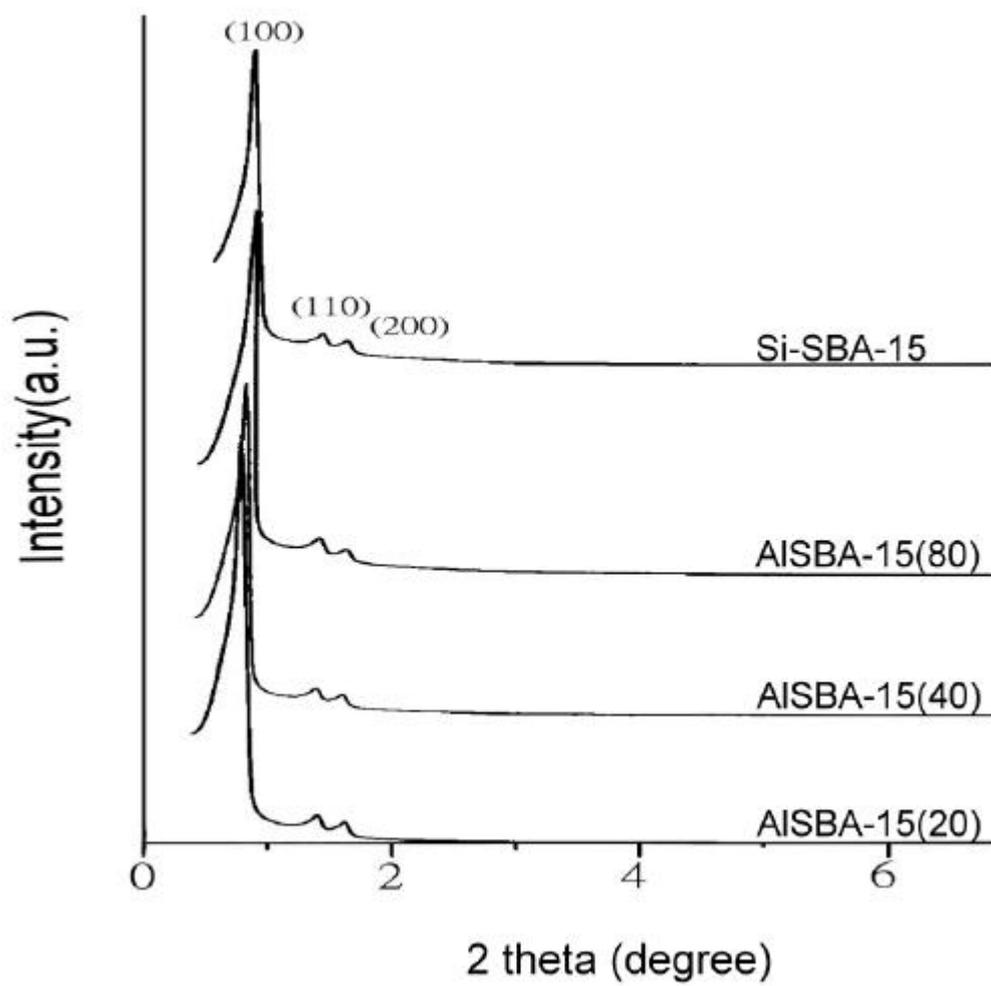


圖 3.1.3 Si與 AISBA-15(X)之粉末小角度 XRD 圖譜。

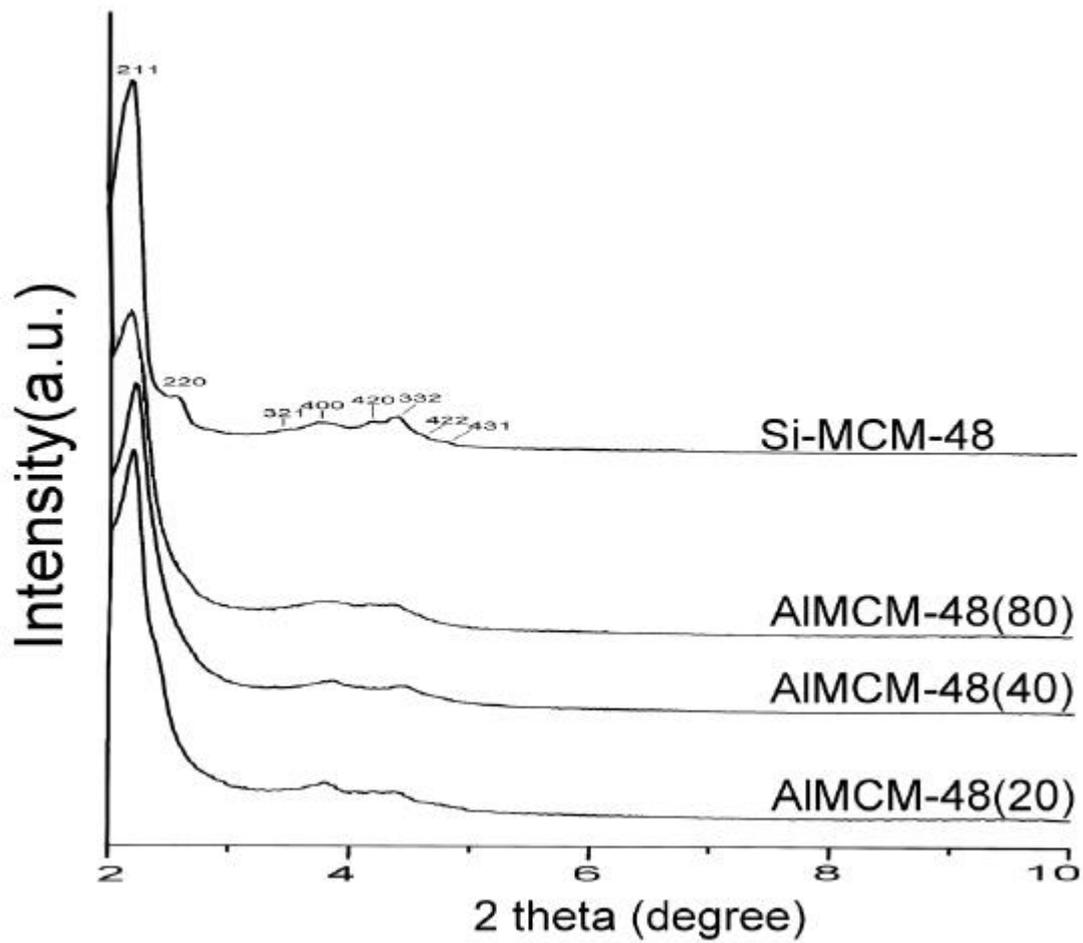


圖 3.1.4 Si與 AIMCM-48(X)之粉末 XRD 圖譜。

根據圖 3.1.3 以及圖 3.1.4，計算出兩種系列觸媒經鍛燒後的 d spacing 以及單位晶格邊長(a_0)，列於表 3.1.1。結果發現，兩種系列觸媒隨著 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值減小，其 d spacing、單位晶格邊長 a_0 也跟著減小。

表 3.1.1 SBA-15 及 MCM-48 觸媒之 d spacing、 a_0 結果。

觸媒名稱	d(Å)	a_0^a (Å)
Si-SBA-15	102.0	117.8
AlSBA-15(80)	99.3	114.7
AlSBA-15(40)	94.3	108.9
AlSBA-15(20)	92.0	106.2
Si-MCM-48	36.5	89.4
AlMCM-48(80)	36.5	89.4
AlMCM-48(40)	35.4	86.7
AlMCM-48(20)	34.7	84.9

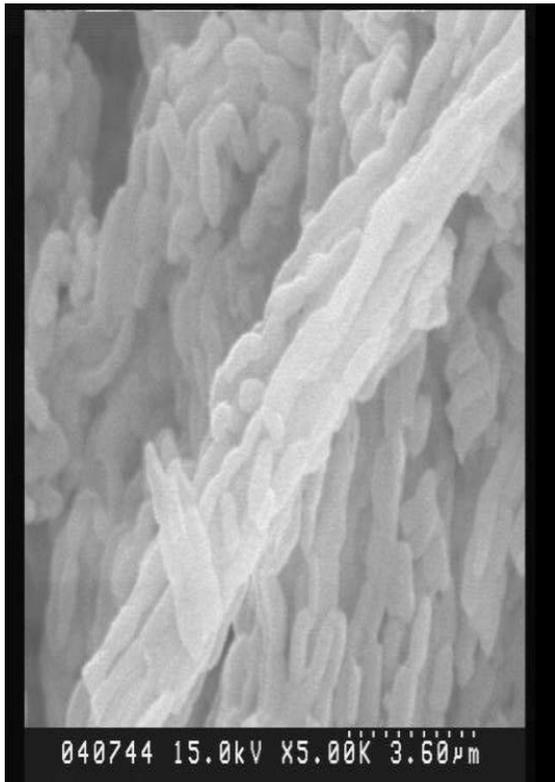
a : SBA-15 觸媒 $a_0=2d_{100}/3$; MCM-48 觸媒 $a_0=d_{211} \times 6$ 。

3.1.2 掃描式電子顯微鏡(SEM)

掃描式電子顯微鏡(SEM)主要是研究物體的表面形態及成分，其原理是利用加熱鎢絲電子槍所射出的電子束經陽極靜電加速並經過電磁透鏡的聚集後，匯聚成一直徑 5~10nm 細小的電子束而聚集在能夠導電的樣品表面上，當電子束照射試片時，高能電子束與物質產生相互作用，電子產生彈性碰撞與非彈性碰撞之效果而產生了各種訊號，所產生的訊號包括了二次電子、一次反射電子束、X 射線和陰極螢光等，經處理器及放大器放大並送至顯像管成像。掃描式電子顯微鏡需要掃描電子是因為成像電子束照射區域僅對應於監視器螢幕上的一像點，若要顯示影像不同區域對比需要掃描電子束，影像就是靠這種逐步循序漸進的步驟而形成。螢幕上的掃描尺寸的比值就是放大倍率，由於掃描掃射方向與角度的不同而表現出不同區域的相對明亮度，因而顯現出樣品不平整的區域或凹痕，為材料表面特性提供了的獨特視覺效果，故可由 SEM 的照片得知樣品的表面型態。

對於 SBA-15 中孔型分子篩而言，依合成條件的不同，包括 PH 值的控制、溫度的影響、反應的時數等，產物的晶形會有明顯的不同。由掃描式電子顯微鏡(SEM)照相分析結果顯示 Si-SBA-15 的晶形大部分為桿狀；但是我們也可發現到粒狀的晶形產生。如圖 3.1.5(a)、(b)所示。

(a)



(b)

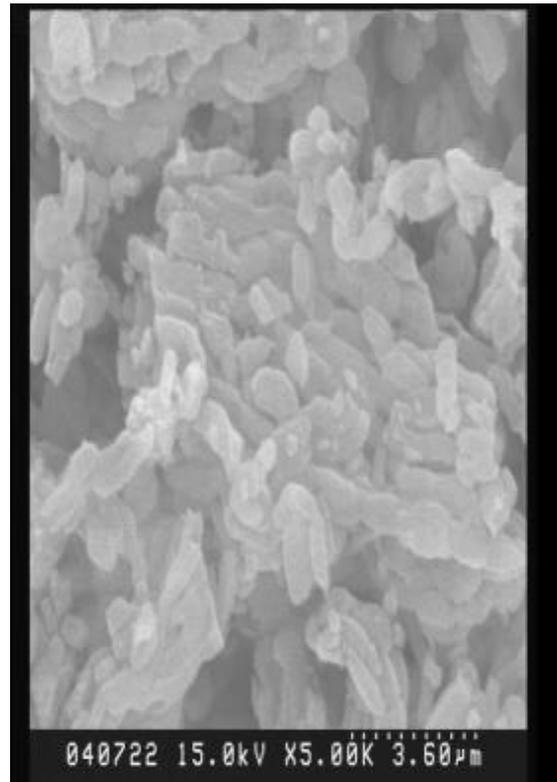


圖 3.1.5 Si-SBA-15 觸媒之 SEM 圖。

3.1.3 穿透式電子顯微鏡(TEM)

穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy)的原理是利用電子束照射樣品而讓偵測器接收,此種儀器的好處是所需的樣品少量,解析度可以達到原子的層次(即 1 \AA)。若樣品含有多電子的原子,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的影像即是樣品的結構與形狀。

圖 3.1.6 為 Si-SBA-15 與 AISBA-15(20) 的 TEM 圖,我們由 XRD 圖譜中得知兩種觸媒皆呈六角晶格排列。在 TEM 圖中可以觀察到兩種觸媒孔洞結構完整,排列的非常規則;仔細看還能找到六角形孔洞結構,這說明 Si-SBA-15 與 AISBA-15(20) 結晶度很高,與 XRD 測定結果一致。根據 TEM 圖,估計 Si-SBA-15 孔洞大小約 6.6 nm ; AISBA-15(20) 孔洞大小約 4.3 nm 。

在 MCM-48 觸媒方面,如圖 3.1.7 所示。兩種觸媒皆有孔洞結構完整及排列規則性。

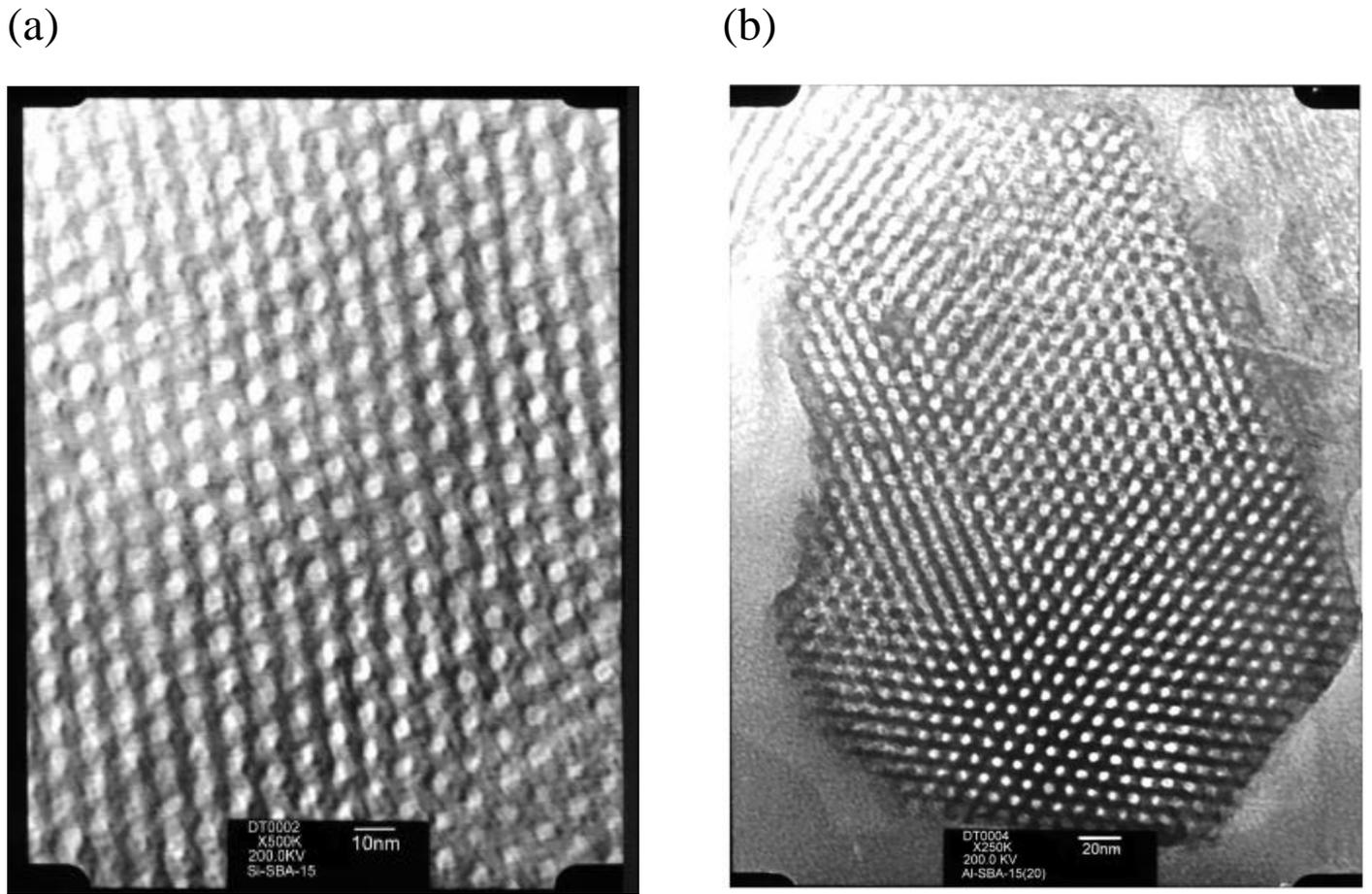
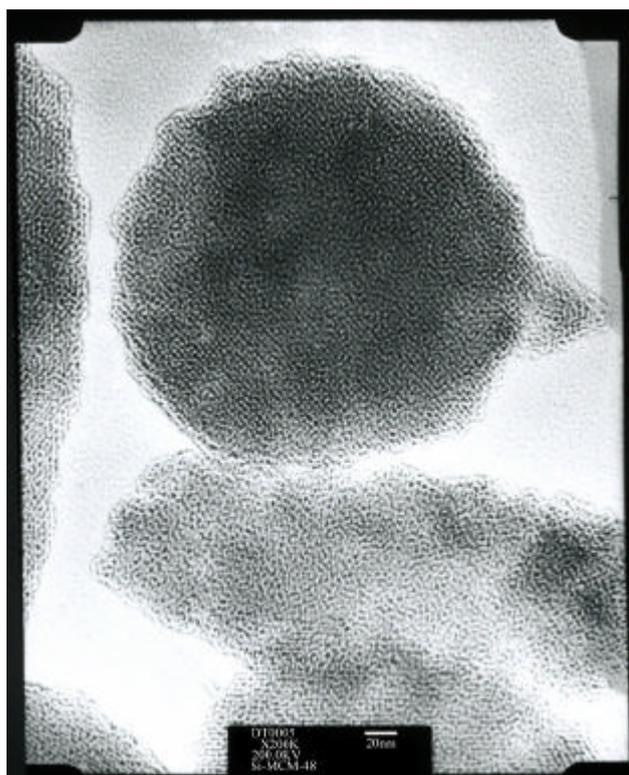


圖 3.1.6 SBA-15 觸媒之 TEM 圖。(a)Si-SBA-15 ; (b)AlSBA-15(20)。

(a)



(b)

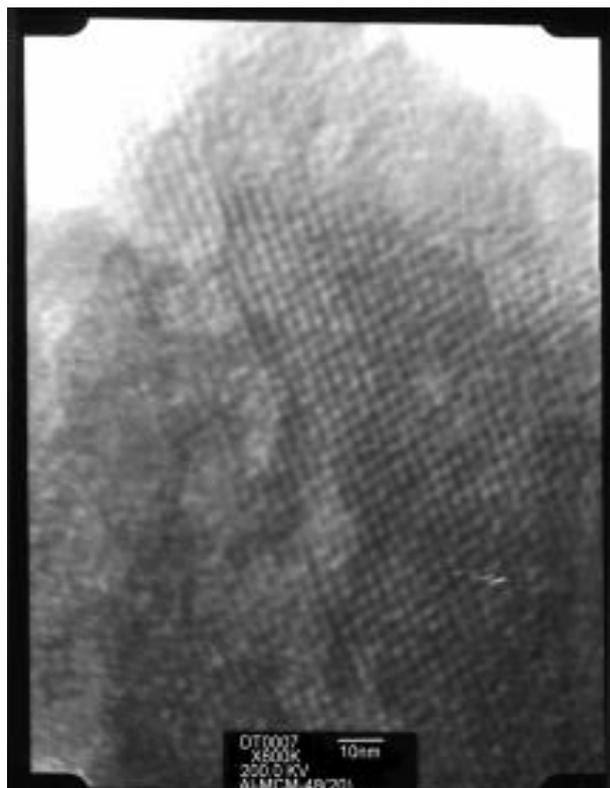


圖 3.1.7 MCM-48 觸媒之 TEM 圖。(a)Si-MCM-48 ; (b)AlMCM-48(20)。

3.1.4 ^{29}Si 及 ^{27}Al 的 solid NMR 圖譜

利用 ^{29}Si -NMR 可分析沸石結構中矽所處的環境，對於純矽沸石而言，矽在骨架結構中所處的環境有五種情況： Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 ，其通式為 $Q^n:\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$ 。

圖 3.1.8 及圖 3.1.9 分別為鍛燒前後之 Si-SBA-15 與 Si-MCM-48 的 ^{29}Si -NMR 圖譜。兩者的圖譜上均顯示三種共振波峰 -90ppm、-100ppm、-111ppm，分別代表 $[Q^2, \text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$ 、 $[Q^3, \text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})]$ 及 $[Q^4, \text{Si}(\text{OSi})_4]$ 。比較兩種圖譜可發現經鍛燒後的 Q^3 強度明顯下降， Q^4 強度提升，顯示觸媒結構中的 $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ 形式的鍵結減少。這是因為鍛燒後觸媒上的 Si-OH 發生脫水現象，造成部份結構重排^{20, 21}。

圖 3.1.10 及圖 3.1.11 分別為不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比之 AISBA-15 與 AIMCM-48 的 ^{29}Si -NMR 圖譜，兩者圖譜上皆呈現寬的波峰，且波峰位置相同。波峰主要是以 Q^4 為主，並有少量的 Q^3 存在。顯示觸媒經鍛燒後，結構中的 Si 多以 $\text{Si}(\text{OSi})_4$ 為主要鍵結方式^{18, 34}。此外，隨著觸媒中鋁含量的相對增加， Q^3 則相對下降。

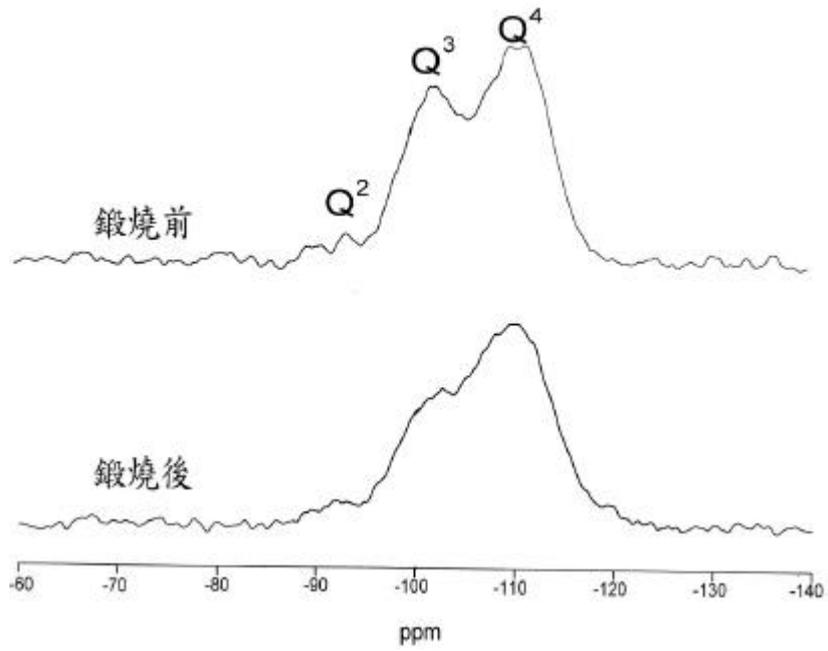


圖 3.1.8 Si-SBA-15 鍛燒前後之 ^{29}Si -NMR 圖譜

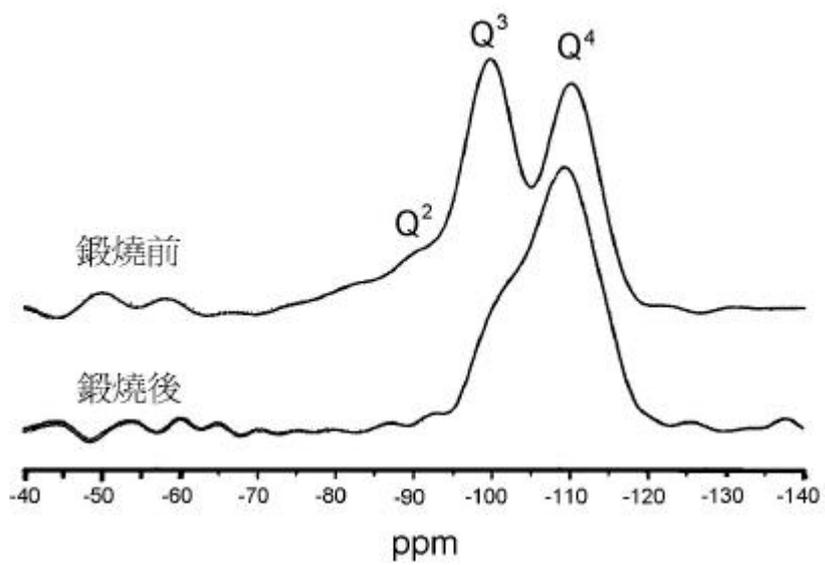


圖 3.1.9 Si-MCM-48 鍛燒前後之 ^{29}Si -NMR 圖譜。

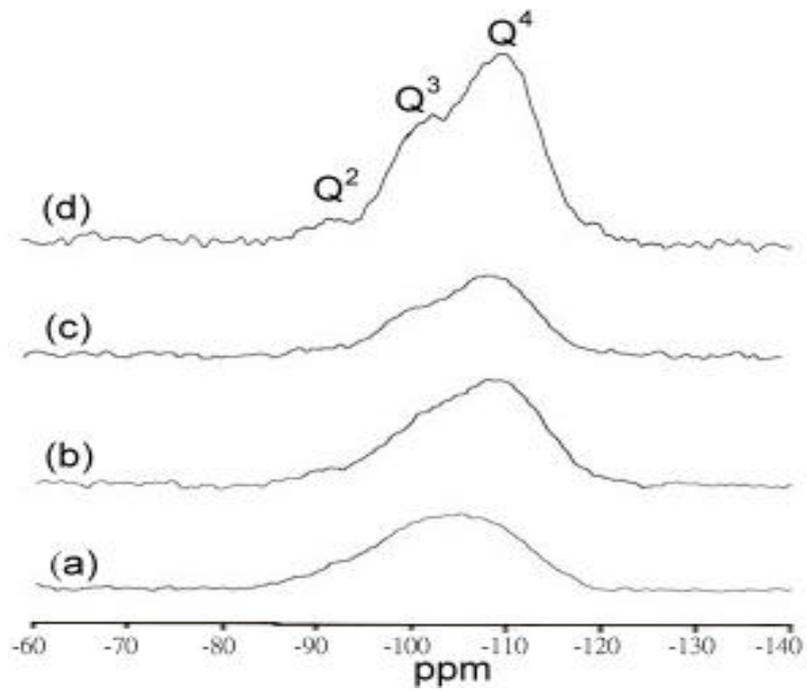


圖 3.1.10 AISBA-15(X)系列 ^{29}Si -NMR 圖譜 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$ (a) ; 40(b) ;
80(c) ; SiSBA-15(d)。

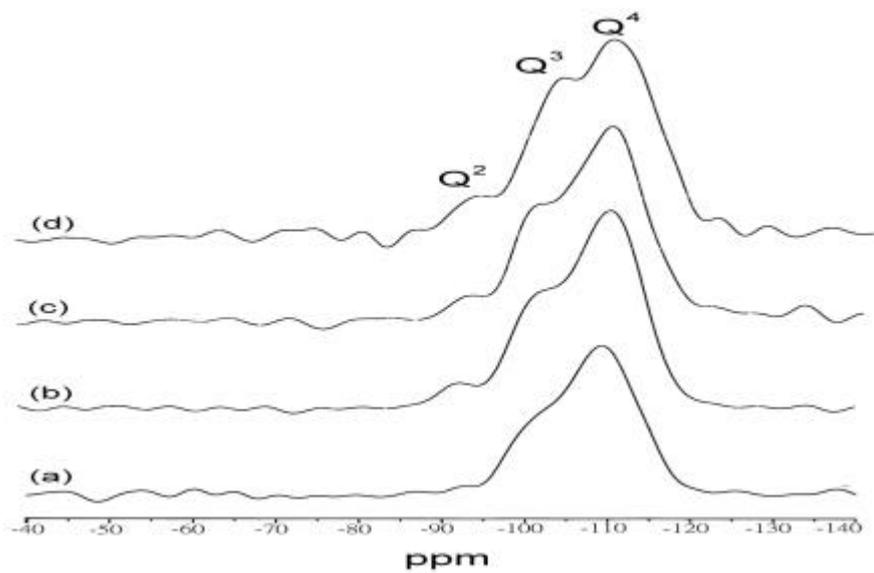


圖 3.1.11 AIMCM-48(X)系列 ^{29}Si -NMR 圖譜 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$ (a) ; 40(b) ;
80(c) ; SiMCM-48(d)。

由 ^{27}Al -NMR 的圖譜來偵測 Al 的配位數。Al 通常是以四配位(54 ppm)或五配位(38 ppm)的形式鍵結在觸媒的結構中；脫落在結構外的鋁則是以六配位(0 ppm)的形式存在。結構中的鋁以四配位最安定，但是在弱鹼/酸的作用下會產生五配位的鋁；因為五配位的鋁不安定，所以經過一段時間後會轉變成六配位的形式，使得結構中的鋁逐漸脫出結構外。

圖 3.1.12 及圖 3.1.13 分別為 SBA-15 及 MCM-48 鍛燒前後的 ^{27}Al -NMR 圖譜。從圖 3.1.13 中發現在未鍛燒前，Al 的訊號只出現在 50 ppm 附近，且訊號寬度很窄，這表示在未鍛燒前，Al 全都以四配位的形式存在 MCM-48 結構中¹⁹。經鍛燒後，部分的鋁會出現在 0 ppm，少部分出現在 30 ppm，這表示鍛燒會使結構中少數的 Al 由四配位變成較不安定的五配位，因此產生脫鋁現象(dealumination)，如此一來便破壞 MCM-48 結構的對稱性¹⁸。我們從圖 3.1.12 中發現 AlSBA-15(20)在鍛燒前後均在 53 ppm 處呈現訊號；然而在 0 ppm 是沒有訊號產生，表示 Al 已經取代 Si 的位置，進入 SBA-15 骨架內，並不會受到高溫鍛燒的影響，而產生脫鋁現象²²。

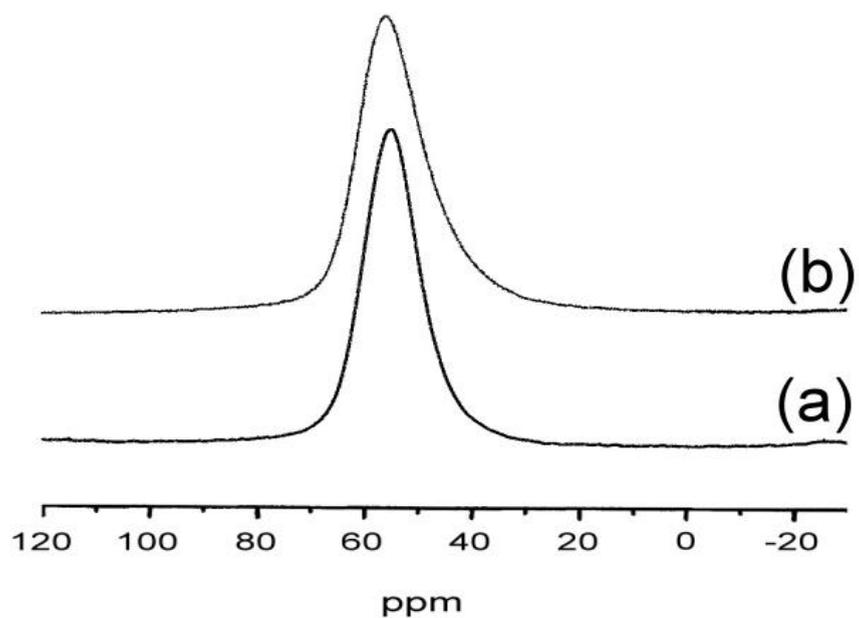


圖 3.1.12 AISBA-15(20)鍛燒前後之 ^{27}Al -NMR 圖譜。

(a)鍛燒前;(b)鍛燒後。

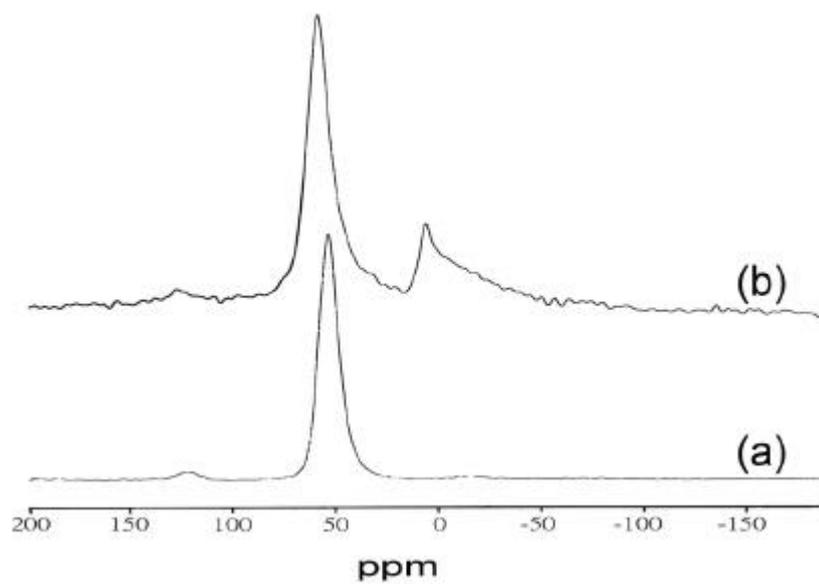


圖 3.1.13 AIMCM-48(20)鍛燒前後之 ^{27}Al -NMR 圖譜。

(a)鍛燒前;(b)鍛燒後。

圖 3.1.14 為不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比之 AISBA-15 經鍛燒後的 ^{27}Al -NMR 圖譜。三種不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的 AISBA-15 系列觸媒，不會因為鍛燒而有脫鋁現象產生²²；但是從圖 3.1.15 中看出，不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比之 AIMCM-48 所產生六配位鋁之波峰大小大致相同，因此 AIMCM-48 由鍛燒後所產生的脫鋁現象¹⁸和 MCM-48 的含鋁量並無直接的關係。

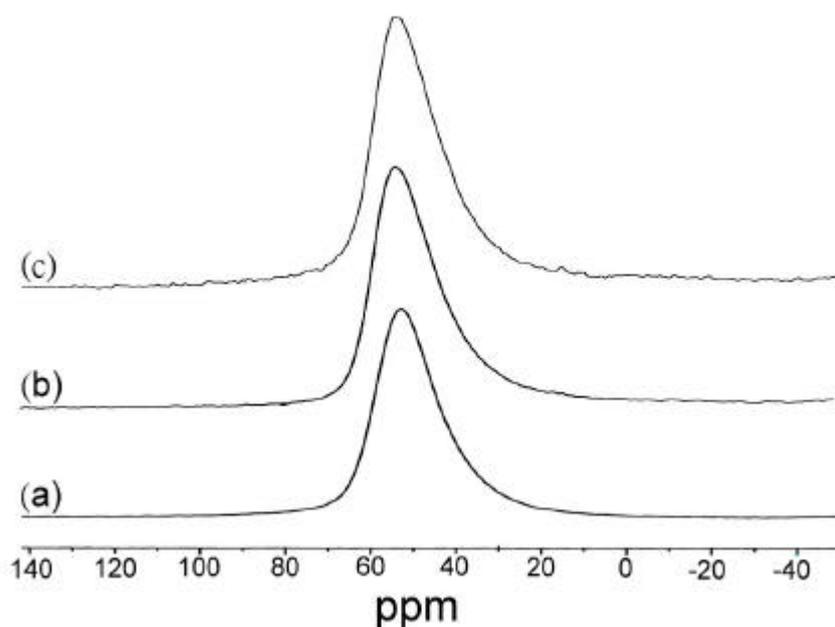


圖 3.1.14 AISBA-15(X)系列之 ^{27}Al -NMR 圖譜。X=(a)20；
(b)40；(c)80。

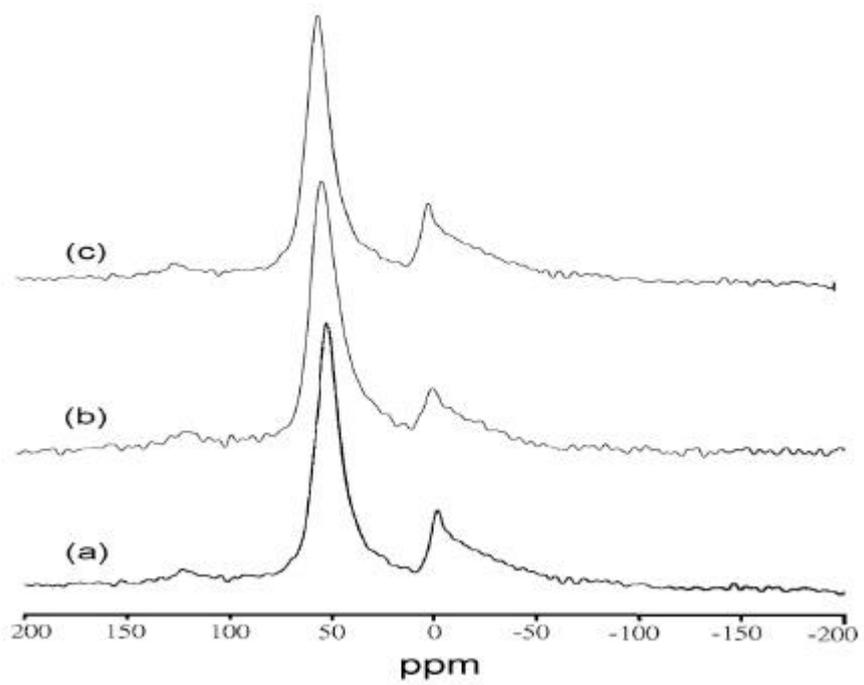


圖 3.1.15 AIMCM-48(X)系列之 ^{27}Al -NMR 圖譜。X=(a)20 ;
(b)40 ; (c)80。

3.1.5 觸媒鋁含量、表面積與酸性質

由於 SBA-15 與 MCM-48 系列的觸媒具有多孔型性質，具有大的表面積。使用氮氣吸附儀(BET)來測量其表面積。表 3.1.2 顯示不同 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比之觸媒的表面積。我們可以得知 SBA-15 與 MCM-48 觸媒中，當 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比增加時，表面積則有增大的趨勢；因此表面積會隨鋁含量的增加而減少。其中未含有鋁金屬之 Si-SBA-15 與 Si-MCM-48 在此系列中分別有最大的表面積，約為 $963\text{m}^2/\text{g}$ 與 $1351\text{m}^2/\text{g}$ ；而含有鋁金屬最多的 AISBA-15(20)、AlMCM-48(20)表面積最小，分別約 $438\text{m}^2/\text{g}$ 、 $774\text{m}^2/\text{g}$ 。這是因為鋁含量越多，觸媒的結構越不完整，使得部分結構崩解。

使用感應偶合電漿原子發射光譜分析儀 (Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer)，可以測得觸媒中鋁及矽的含量。將結果換算成 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比，發現 SBA-15 與 MCM-48 系列之觸媒，其真正的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比和初配製溶液的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比相比較皆呈現稍微偏小的趨勢，尤其以 AISBA-15(80)相差最多，如表 3.2.1 所示。

觸媒酸性質的測定包括酸強度及酸量。酸強度乃是指使吸附之電中性鹼變成共軛酸形式之能力，亦即具有對鹼性物質進行化學吸附的能力。酸量則利用單位重量或單位表面積的固體酸擁有的酸性點數

目或毫莫耳數表示。氨是鹼性氣體，可以吸附在觸媒的酸性點上。強酸性點較弱酸性點穩定不易脫附，當溫度逐漸提高，弱酸性點所吸附的鹼分子將先被脫出。因此在不同溫度下所脫附的鹼分子便可以作為酸強度的一種測量；而氨氣溫度程控脫附實驗亦可作為酸量的測量。

圖 3.1.16 及圖 3.1.17 分別為不同矽鋁比之 SBA-15 與 MCM-48 觸媒的氨 TPD 圖，以酸量而言，對 SBA-15 系列觸媒為：AISBA-15(20) > AISBA-15(40) > AISBA-15(80) > Si-SBA-15；對 MCM-48 系列觸媒為：AIMCM-48(20) > AIMCM-48(40) > AIMCM-48(80) > Si-MCM-48。(見表 3.1.2)。當 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比越小時，酸量越大，這是因為鋁原子數目增多，相對其所接受的電子數也增加，因此酸量增加；而 Si-SBA-15 與 Si-MCM-48 在圖中也都有脫附訊號的產生，這些是因為結構中的矽醇基所造成的²³。

此外，兩系列的圖譜均在約 250 產生脫附的訊號，顯示 SBA-15 及 MCM-48 為中弱酸(mild)之酸性觸媒，此與文獻的報導互相吻合²⁴。

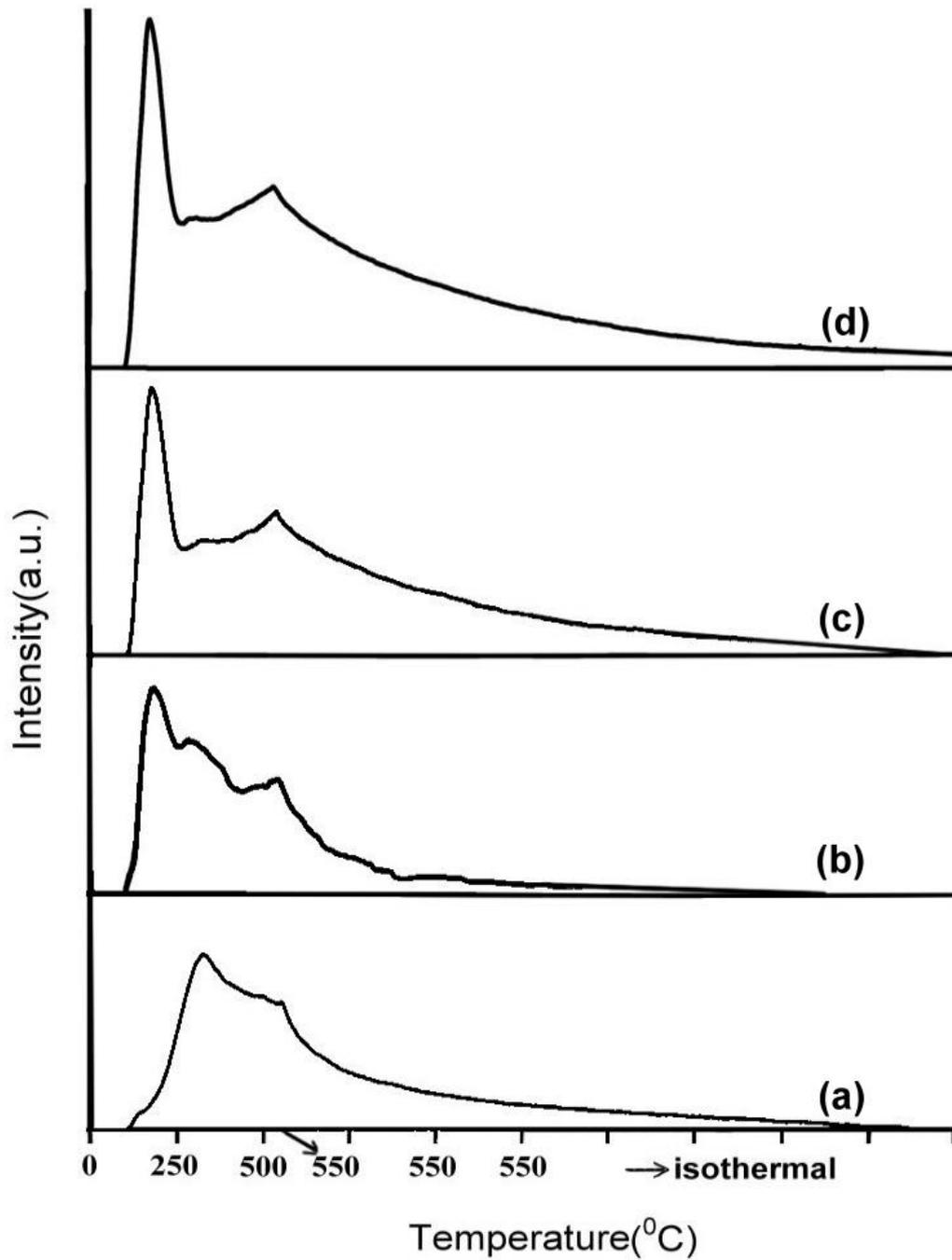


圖 3.1.16 SBA-15(X)系列之 TPD 圖譜。

(a)Si-SBA-15,(b)AISBA-15(80),

(c)AISBA-15(40),(d)AISBA-15(20)。

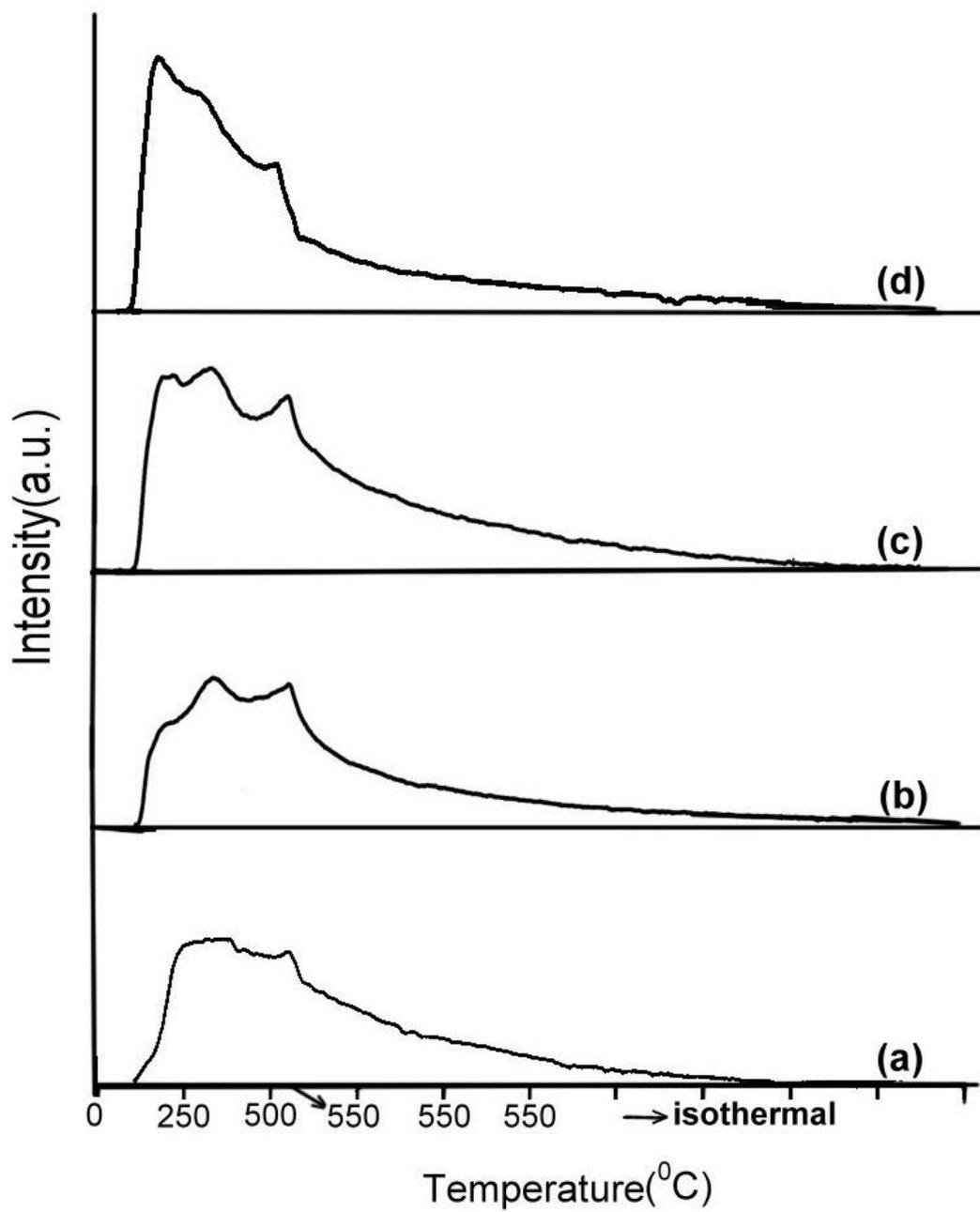


圖 3.1.17 MCM-48(X)系列之 TPD 圖譜。

(a) Si-MCM-48, (b) AIMCM-48(80),

(c) AIMCM-48(40),(d)AIMCM-48(20)。

表 3.1.2. 觸媒鋁含量、表面積與相對酸量。

觸媒種類	表面積(m ² /g)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (in gel)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (ICP-AES)	相對酸量 ^a
Si-SBA-15	963	-----	-----	1.14
AlSBA-15(80)	519	80	68.1	1.43
AlSBA-15(40)	445	40	31.8	1.93
AlSBA-15(20)	438	20	16.3	2.14
Si-MCM-48	1351	-----	-----	1
AlMCM-48(80)	1014	80	72.4	1.29
AlMCM-48(40)	971	40	36.9	1.85
AlMCM-48(20)	774	20	17.8	2.10

a: 相對酸量以 Si-MCM-48 在 TPD 圖譜之面積定為 1。

3.1.6 觸媒之霍氏紅外線光譜儀測定之結果

圖 3.1.18 及圖 3.1.19 分別是鍛燒前後 SBA-15、MCM-48 系列觸媒之 IR 圖譜，我們可圖(a)、(b)發現到鍛燒前的 SBA-15 在 3050cm^{-1} 、 1720cm^{-1} 以及 MCM-48 在 2923cm^{-1} 、 2853cm^{-1} 、 1468cm^{-1} 會有吸收波峰的出現；而觸媒鍛燒後，圖(b)，這些吸收波峰變消失，所以可用來判斷共聚高分子及 C_{16}TMAB (有機模版)是否完全去除²⁵。

根據文獻報導^{18、26、27}指出 3468cm^{-1} 為 Si-OH 受到水分子之影響所產生寬大的共振頻率； 1640cm^{-1} 為 H_2O (bending mode)的共振頻率； 1060cm^{-1} 、 1220cm^{-1} 為 Si-O(asymmetric、symmetric)的共振頻率； 810cm^{-1} 為 Si-O-Si(bending mode)所產生之共振頻率。而 960cm^{-1} 為 SiO_4 單元晶體所產生的共振頻率，由圖(b)、(c)、(d)、(e)發現，當隨著鋁金屬含量越多時， 960cm^{-1} 的波峰越不明顯，表示鋁金屬應該有取代進去 SiO_4 單元晶體¹⁸。

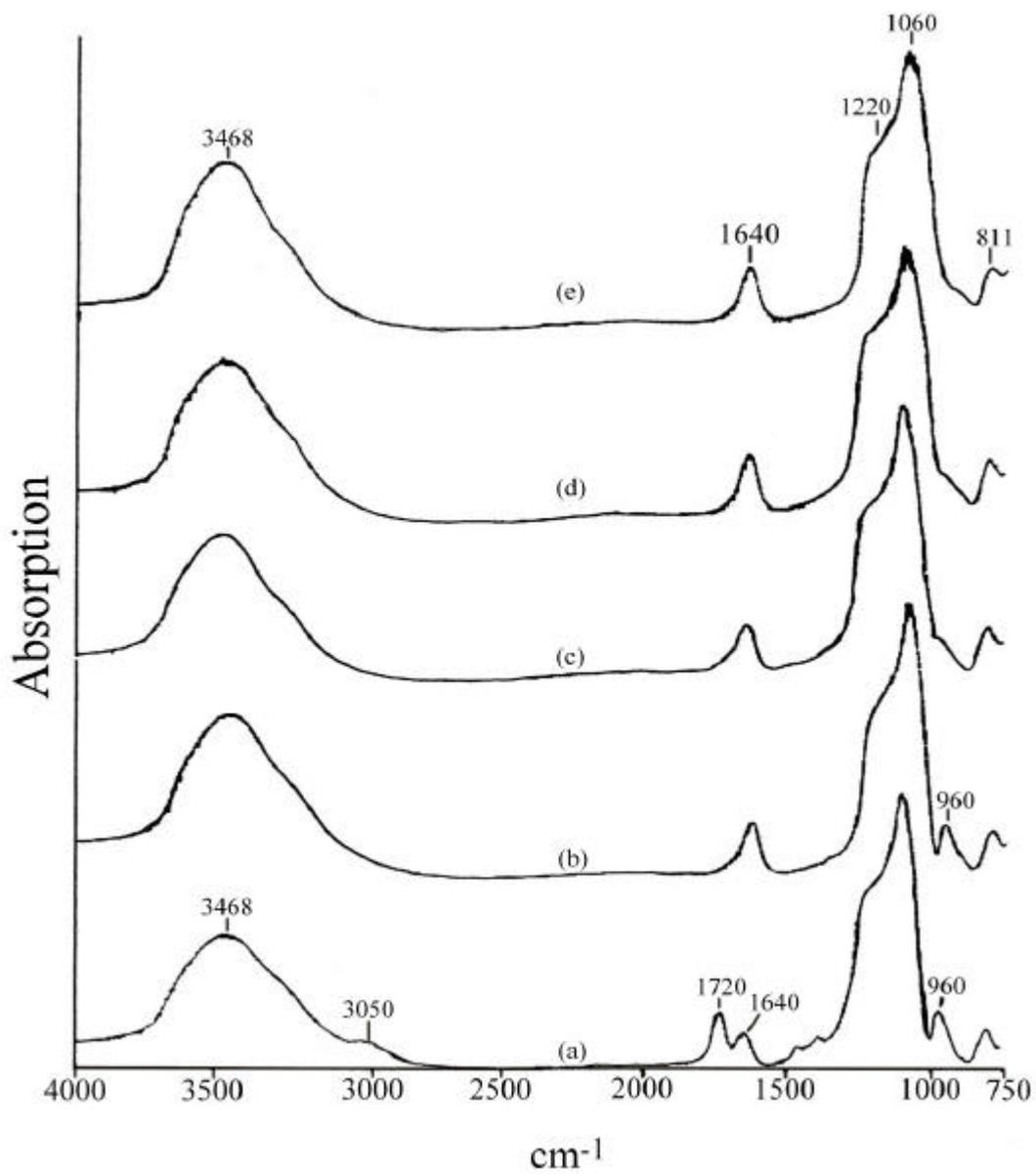


圖 3.1.18 觸媒之 FT-IR 圖譜。(a)未鍛燒 Si-SBA-15,(b)Si-SBA-15,
(c)AISBA-15(80),(d)AISBA-15(40), (e)AISBA-15(20)。

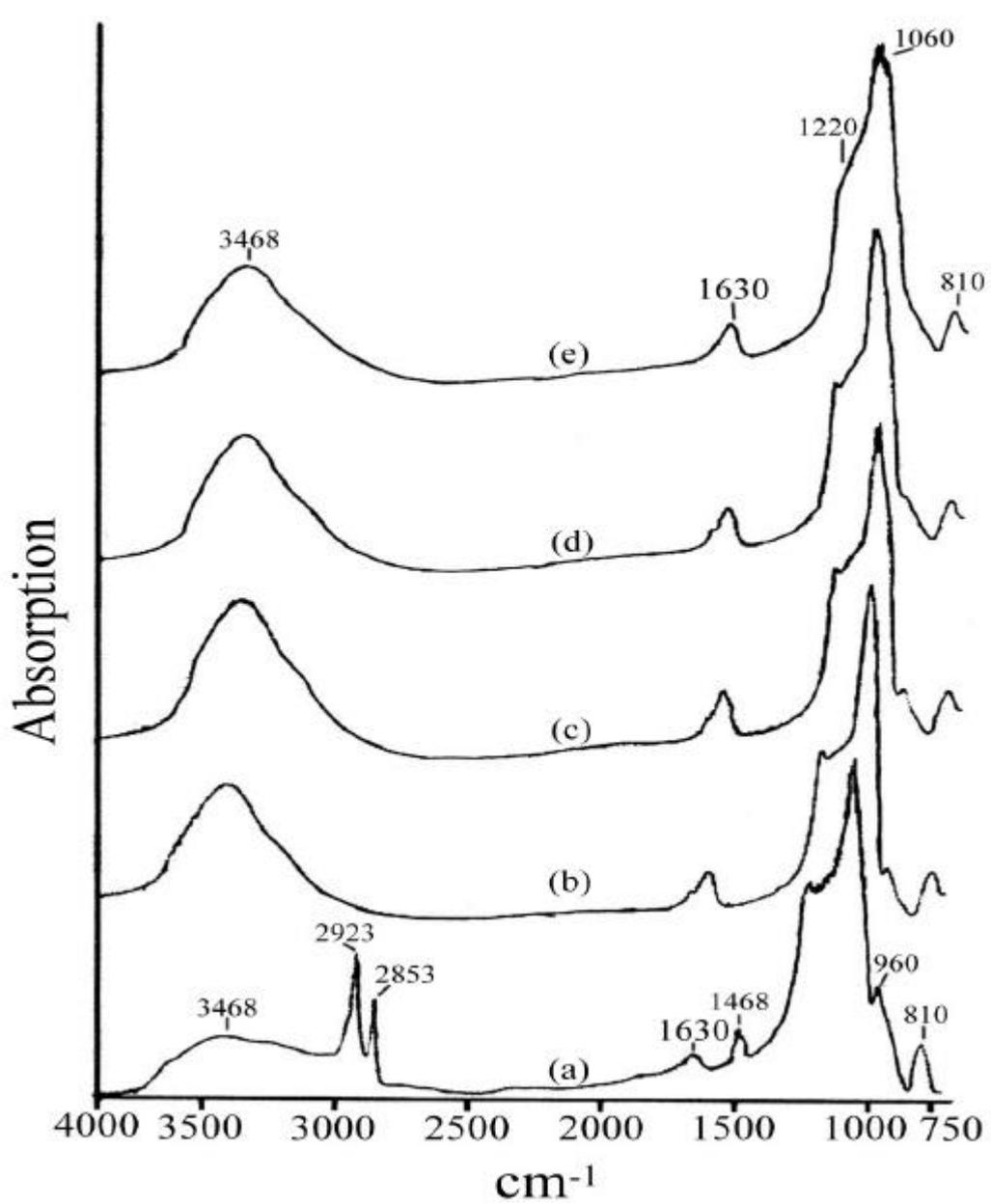
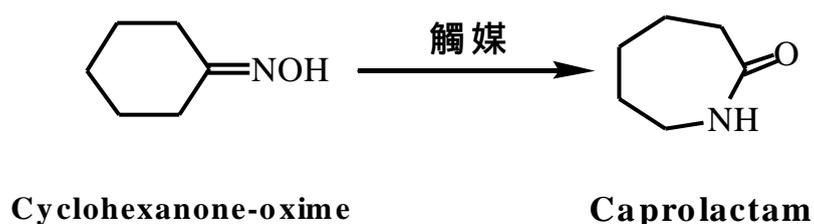


圖 3.1.19 觸媒之 FT-IR 圖譜。(a)未鍛燒 Si-MCM-48,(b)Si-MCM-48,
(c)AIMCM-48(80),(d)AIMCM-48(40), (e)AIMCM-48(20)。

3.2 環己酮? 的催化反應

環己酮? 經觸媒催化反應生成主要產物己內醯胺 (Caprolactam), 而副產物依序如下: 5-己烯? (5-Hexenenitrile)、己烷? (Hexanenitrile)、環己酮 (Cyclohexanone)、2-環己烯-1-酮 (2-Cyclohexene-1-one) 以及苯胺 (Aniline); 此外, 隨著使用的溶劑不同, 另會產生不同的微量產物。

環己酮? 的主要催化反應方程式:



反應物為固體的環己酮?, 所以分別以苯、甲苯、乙醇及己醇為溶劑, 使用固定床流動反應器進行催化反應。

環己酮? 轉化率、產物選擇率與產物產率定義如下:

$$\text{轉化率 (mol\%)} = \frac{\text{消耗的環己酮? 莫耳數}}{\text{進料的環己酮? 莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{產物 i 之選擇率 (mol\%)} = \frac{\text{生成產物 i 的莫耳數}}{\text{消耗的環己酮? 莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{產物 } i \text{ 之產率 (mol\%)} = \frac{\text{生成產物 } i \text{ 的莫耳數}}{\text{進料的環己酮? 莫耳數}} \times 100\%$$

3.2.1 觸媒對催化反應的影響

以苯為溶劑，使用 SBA-15 及 MCM-48 觸媒，反應溫度為 300 來探討觸媒對催化反應的影響。圖 3.2.1 與圖 3.2.2 分別顯示 W/F_{CHO} 為 24.9 g.h/mol 時環己酮? 在 SBA-15 與 MCM-48 觸媒催化下的反應結果。MCM-48 系列觸媒的催化活性明顯優於 SBA-15；但其衰退速率亦較大。至於己內醯胺的選擇率，兩類觸媒呈現類似趨勢，隨著載流時間的增加，由 ~65 mol% 上升至 ~85 mol%。由於 MCM-48 之酸量與 SBA-15 相近(表 3.1.2)，因此酸量並非決定催化活性的唯一因素。觸媒孔道結構與表面積亦屬重要因素。MCM-48 觸媒擁有三維孔道的立方晶形結構，有利於反應物與產物在孔道中的擴散；此外，MCM-48 觸媒亦具較大的表面積。

圖 3.2.3 與圖 3.2.4 分別顯示 W/F_{CHO} 為 74.6 g.h/mol 時環己酮? 在 SBA-15 與 MCM-48 觸媒催化下的反應結果。表 3.2.1 呈現當 W/F_{CHO} 增加至 74.6 g.h/mol 時的催化結果。進料初期，兩類觸媒之反應活性皆接近完全轉化；但隨著進料時間的增加，環己酮? 轉化率明顯下

降，而已內醯胺選擇率則呈現相反趨勢。在相同條件之下，選擇另一溶劑-正己醇，分別以 SBA-15 及 MCM-48 系列觸媒來作探討，如圖 3.2.5 與圖 3.2.6 所示。發現 MCM-48 系列觸媒的催化活性亦明顯優於 SBA-15 觸媒。至於衰退速率則比溶劑為苯時小得多。此外，此兩種系列觸媒，隨著 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值增加，其相對酸量增大，環己酮? 轉化率也有隨之增加的趨勢，如圖 3.2.7 所示。

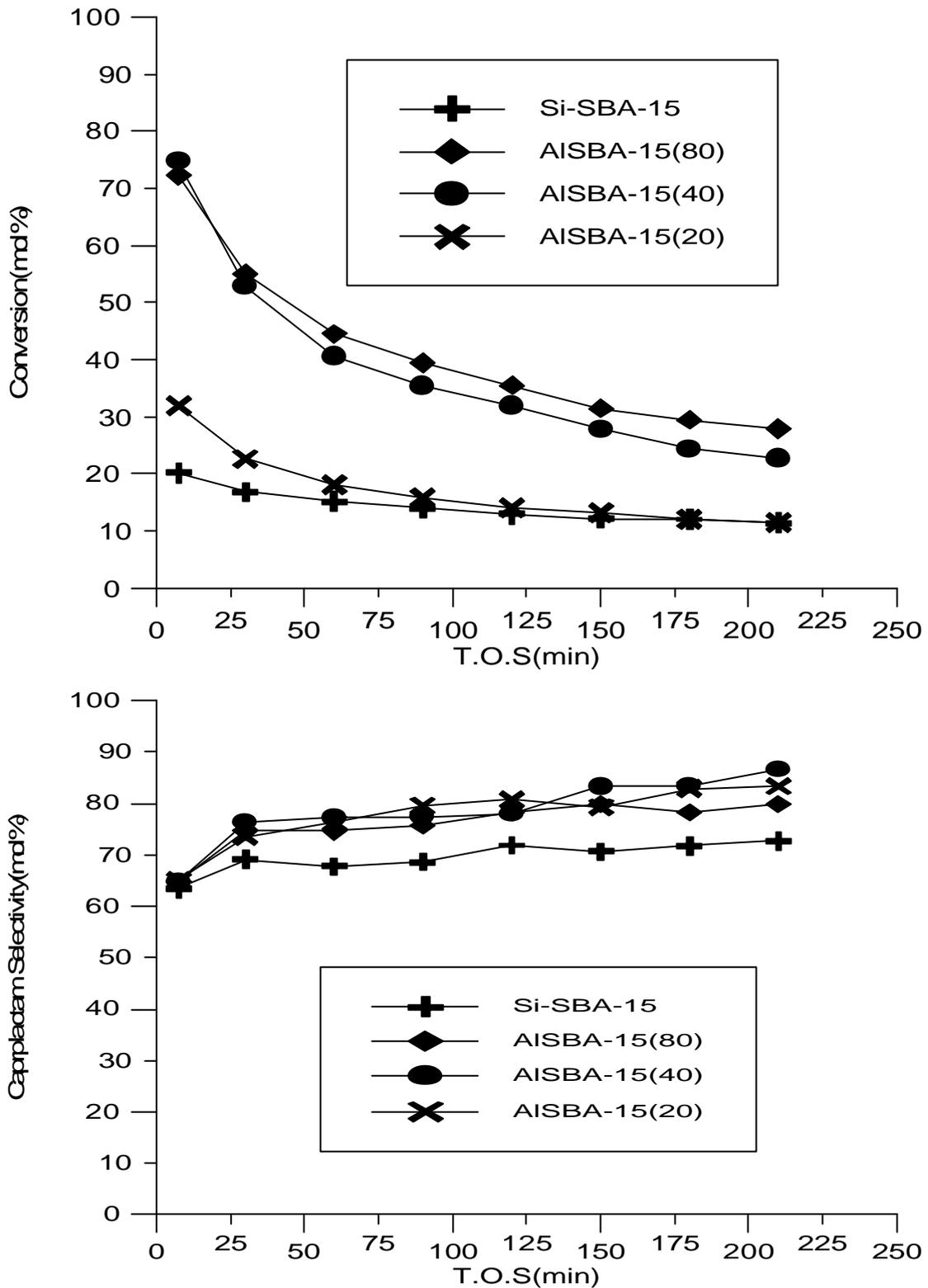


圖 3.2.1 環己酮在 SBA-15 系列觸媒之催化結果。300 °C ;

$W/F_{\text{CHO}}=24.9 \text{ g.h/mol}$; 溶劑為苯。(a)轉化率;(b)己內醯胺選擇率。

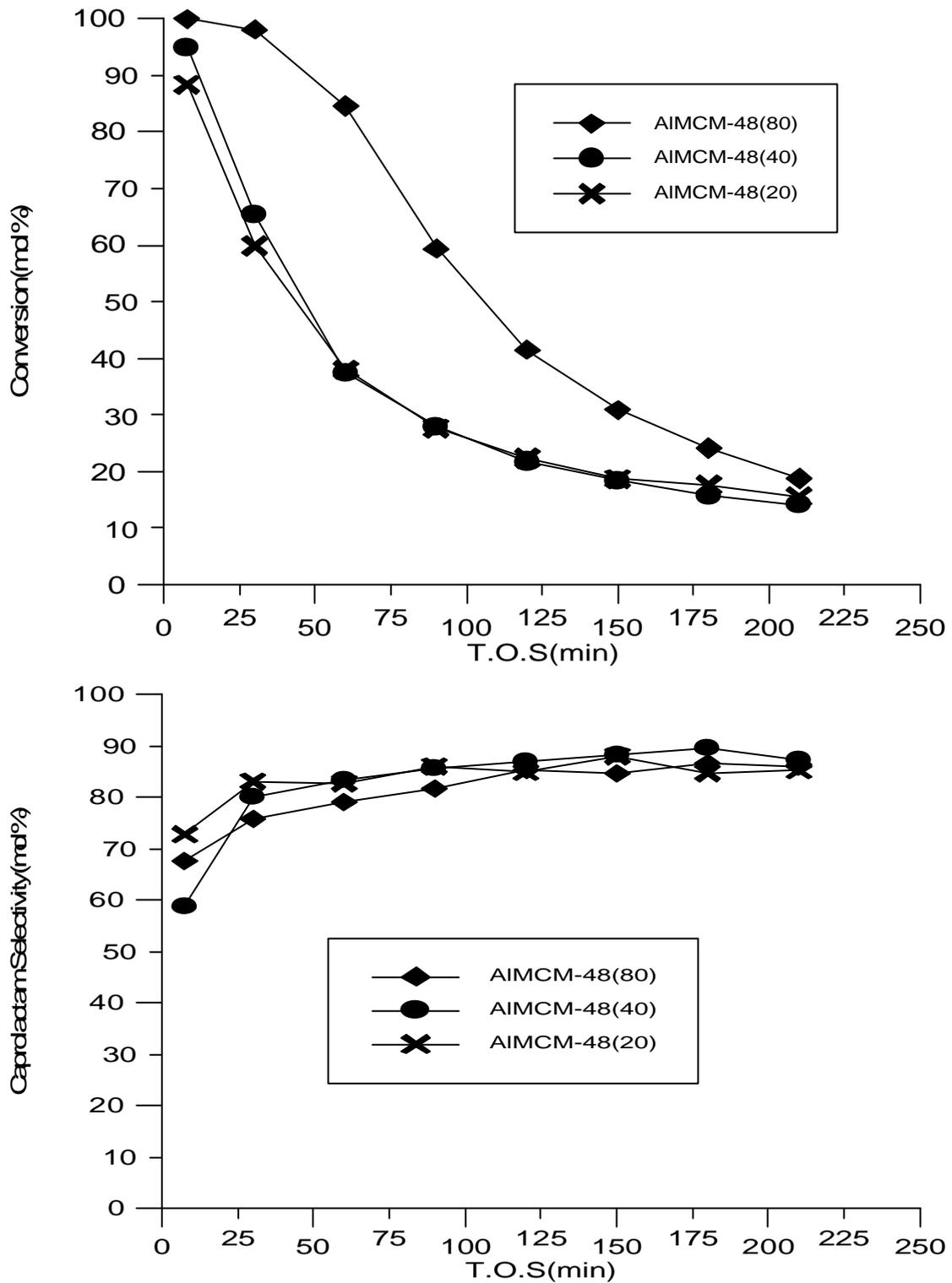


圖 3.2.2 環己酮在 MCM-48 系列觸媒之催化結果。300 ;

$W/F_{\text{CHO}}=24.9 \text{ g.h/mol}$; 溶劑為苯。(a)轉化率;(b)己內醯胺選

擇率。

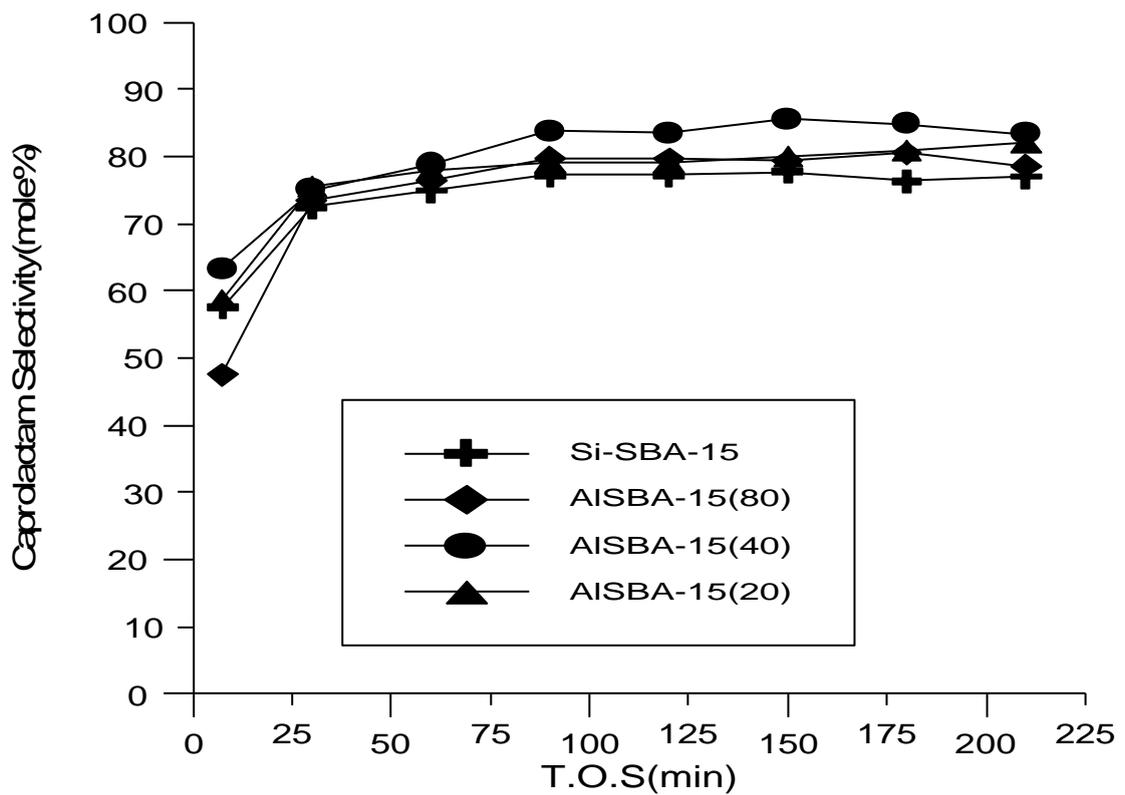
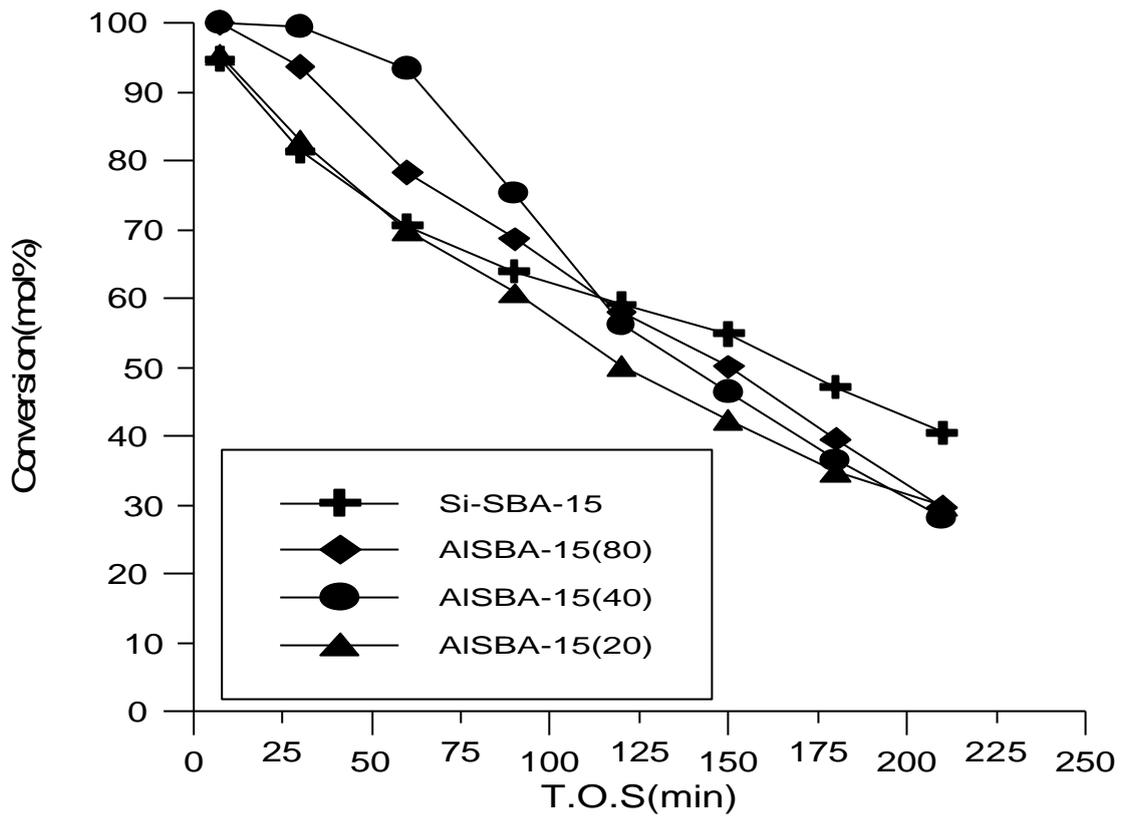


圖 3.2.3 AISBA-15(X)系列在 300 時,轉化率與選擇率對載流時間關

係。反應條件: $W/F_{\text{CHO}}=74.6 \text{ g h/mol}$, 溶劑為苯。

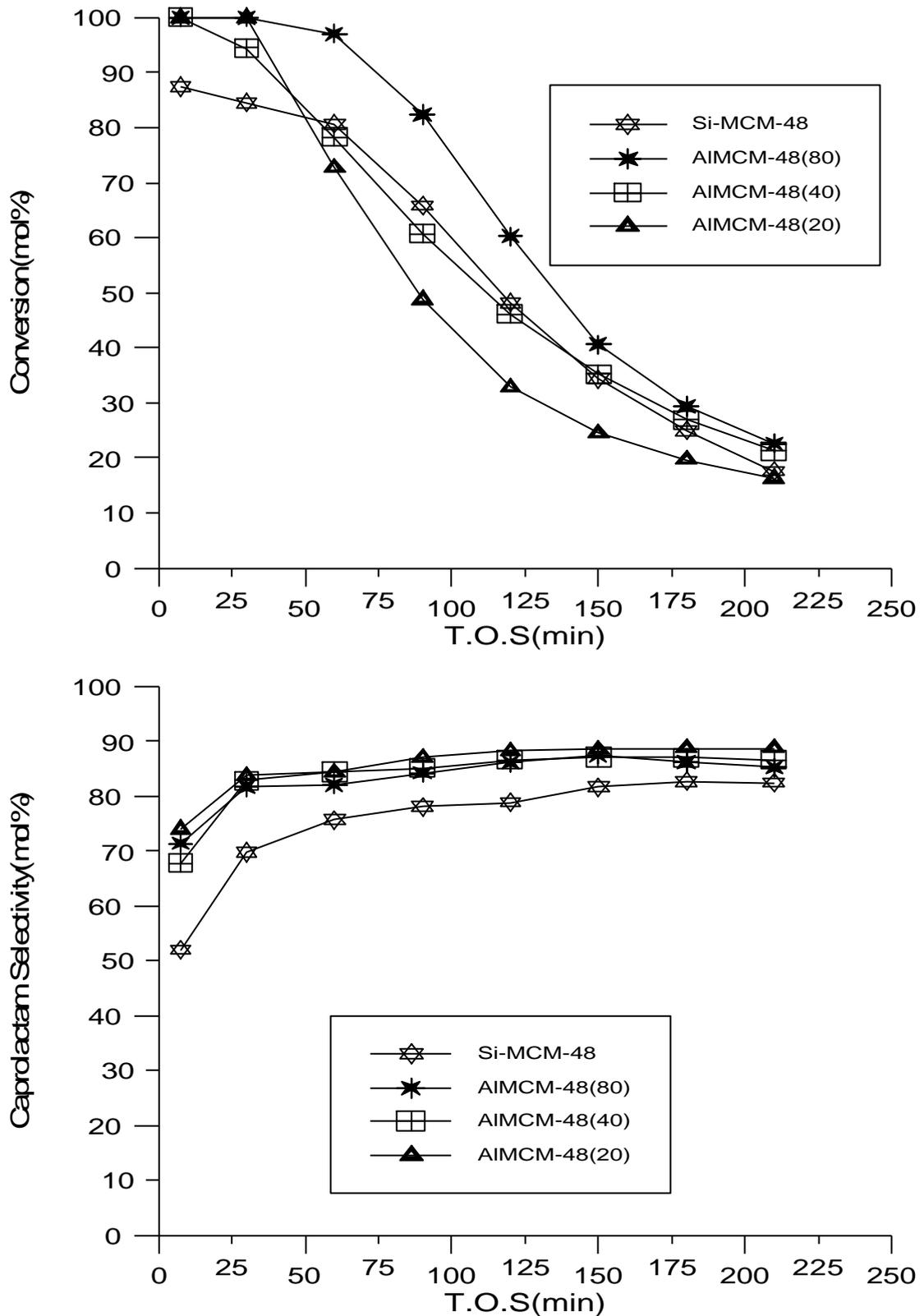
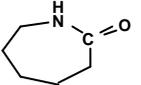
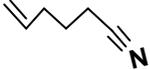
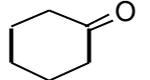
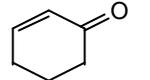
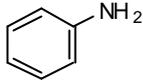


圖 3.2.4 AIMCM-48(X)系列在 300 時,轉化率與選擇率對載流時間關係。反應條件: $W/F_{\text{CHO}}=74.6 \text{ g h/mol}$, 溶劑為苯。

表 3.2.1 觸媒反應結果與表面積、相對酸量比較表^a。

Catalyst	Surface Area (m ² /g)	Relative acid amount	Conversion (mol%) ^b	Selectivity (mol%) ^c					
									
Si-SBA-15	963	1.14	94.73/40.48	57.58/77.06	5.87/1.69	6.79/0.86	17.49/13.06	7.61/1.06	4.68/6.16
AlSBA-15(80)	519	1.43	100/29.70	47.55/78.71	13.11/2.93	6.18/1.08	13.89/9.82	10.05/1.42	9.22/5.79
AlSBA-15(40)	445	1.93	100/28.12	63.25/83.37	4.31/2.87	8.33/0.89	6.17/6.49	8.55/1.49	12.39/5.48
AlSBA-15(20)	438	2.14	95.28/29.88	58.73/82.10	9.16/2.78	4.96/1.13	10.02/6.35	8.52/1.35	8.60/6.14
Si-MCM-48	1351	1.00	87.44/17.56	51.94/82.42	4.31/1.96	14.97/1.58	21.02/9.54	3.55/0.55	4.21/4.05
AlMCM-48(80)	1014	1.29	100/22.60	71.39/85.25	8.51/2.13	2.85/0.67	7.84/7.48	5.04/0.86	4.39/3.58
AlMCM-48(40)	971	1.85	100/21.24	67.75/86.53	10.98/2.60	1.79/1.40	9.62/6.26	6.46/1.21	3.39/2.95
AlMCM-48(20)	774	2.10	100/16.27	74.04/88.72	9.17/2.44	1.89/0.37	8.81/6.06	4.07/0	2.66/2.41

註:a.反應條件:反應溫度為 300 °C, W/F_{CHO}=74.6g.h/mol, 溶劑為苯, 1atm 之下。

b.斜線前後的數據, 分別表示載流時間(T.O.S)為 7.5 與 210 分鐘時環己酮的轉化率。

c.斜線前後的數據, 分別表示載流時間(T.O.S)為 7.5 與 210 分鐘時己內醯胺及其他產物的選擇率。

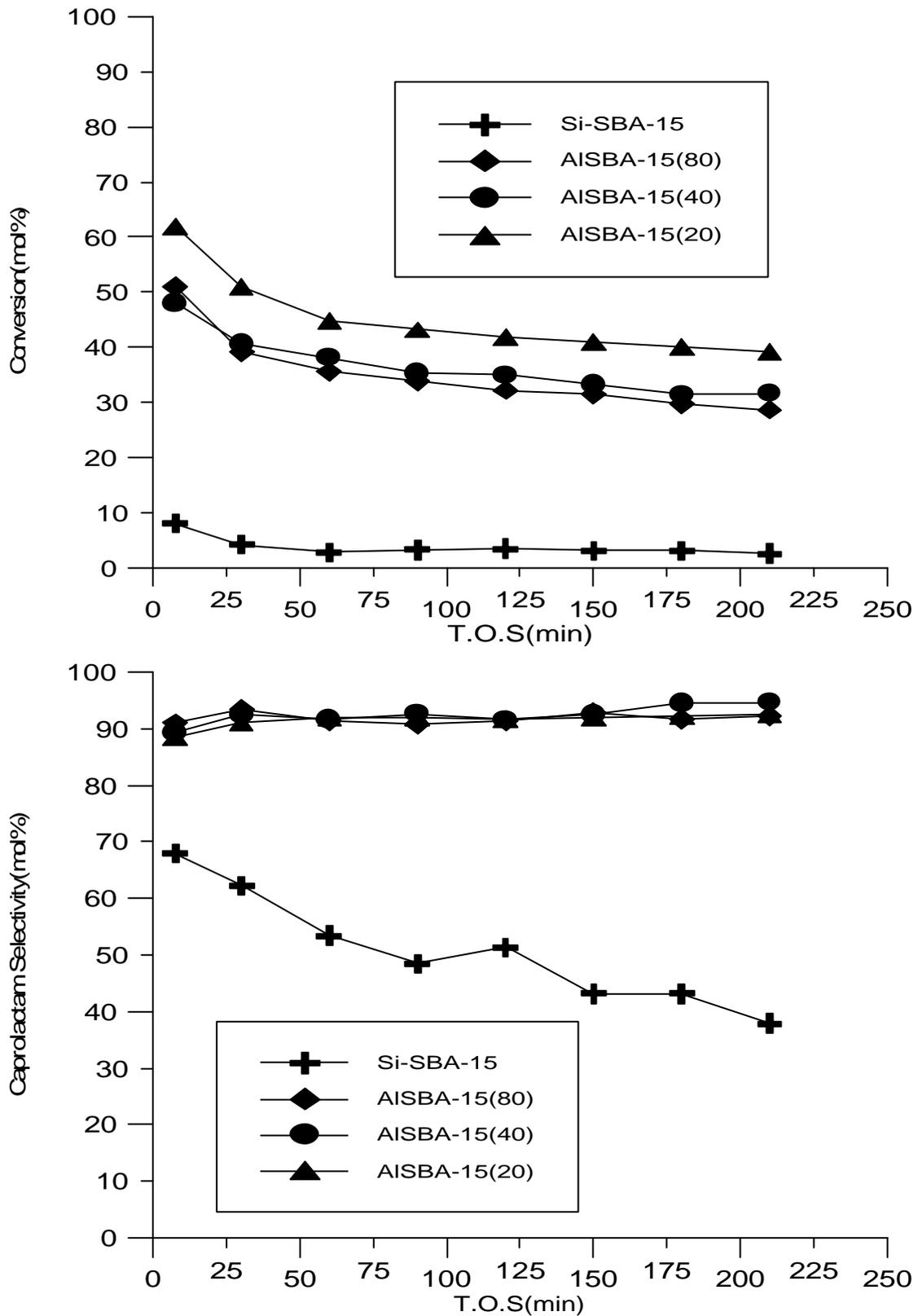


圖 3.2.5 AISBA-15(X)系列在 300 時,轉化率與選擇率對載流時間之關係。反應條件: $W/F_{\text{CHO}}=74.6 \text{ g h/mol}$, 溶劑為正己醇。

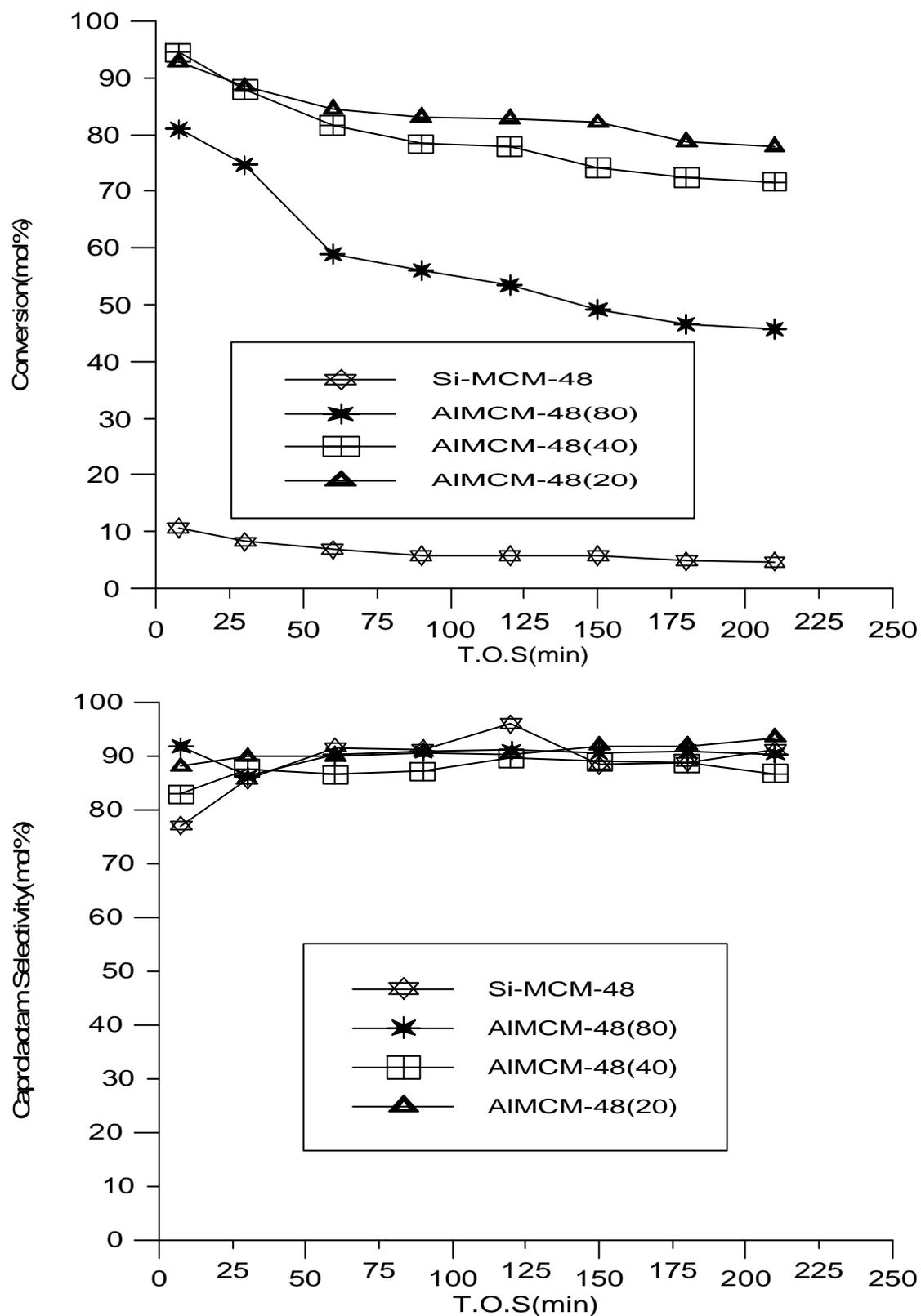


圖 3.2.6 AIMCM-48(X)系列在 300 時,轉化率與選擇率對載流時間之關係。反應條件: $W/F_{\text{CHO}}=74.6 \text{ g h/mol}$, 溶劑為正己醇。

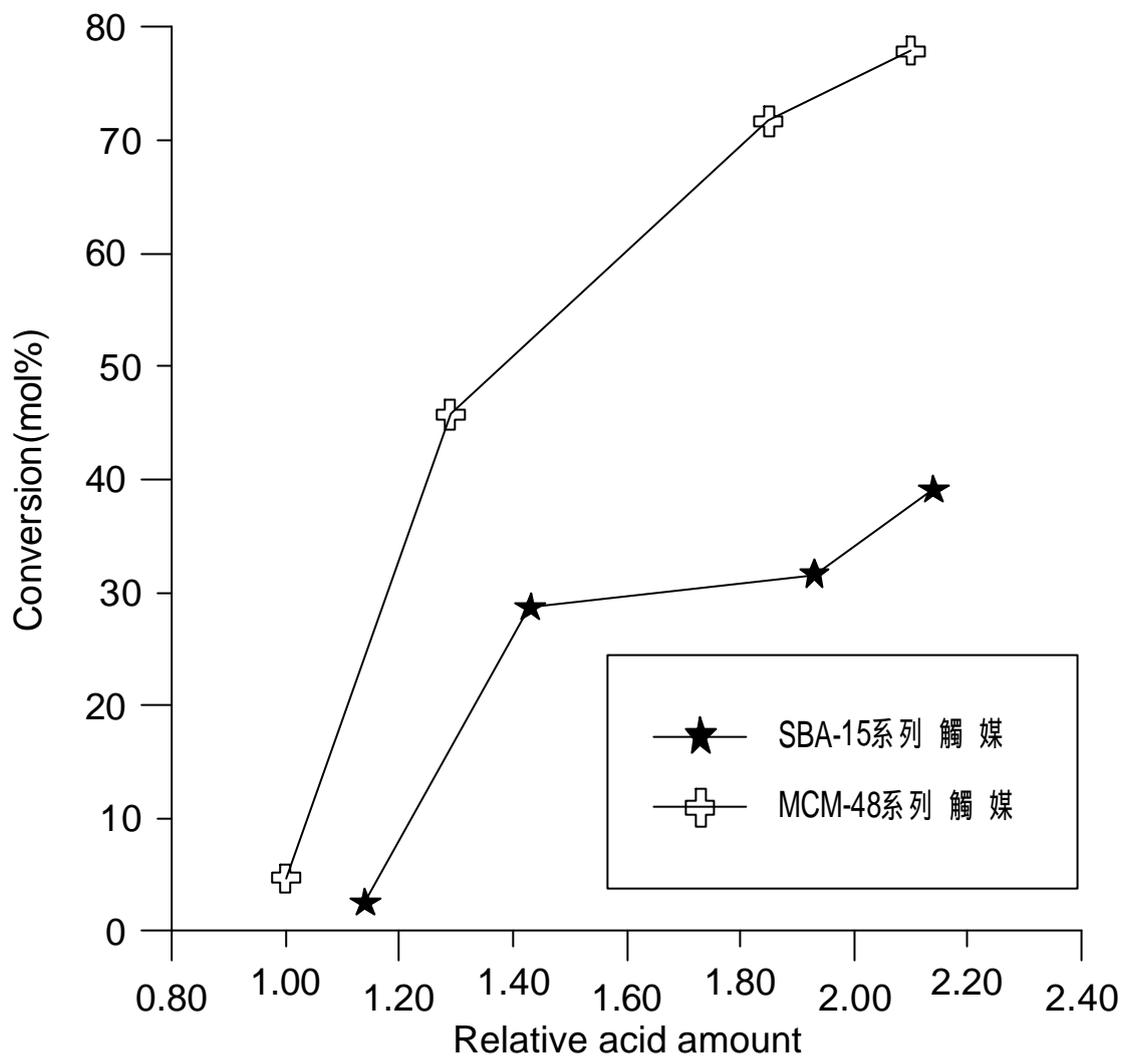


圖 3.2.7 環己酮? 轉化率對觸媒相對酸量之關係圖。條件：

$W/F_{\text{CHO}}=74.6 \text{ g h/mol}$, 溶劑為正己醇, 反應溫度 300 , T.O.S 為 210 分

之轉化率。

3.2.2 反應溫度對催化反應的影響

溫度範圍為 300 ~400 ，苯為溶劑，就兩種系列觸媒，探討反應溫度對轉化率、選擇率以及觸媒壽命的影響。分別選擇 AISBA-15(40)及 AIMCM-48(40)來做說明，如圖 3.2.8 及圖 3.2.9 所示。獲知反應物之轉化率隨著溫度的增加而上升，反應溫度到達 350 時，轉化率即可達到 100 % ，其大小順序為 400 > 350 > 300 。

另外，觸媒的活性會隨著載流時間的增加而漸漸衰退，且衰退速率隨反應溫度的增加而下降。在選擇率方面，兩種系列觸媒皆隨著反應溫度的提高，其選擇率呈現下降的趨勢。這是因為在高溫劇烈反應下，也會伴隨著副產物急遽增加，而導致己內醯胺選擇率下降^{8, 31}。

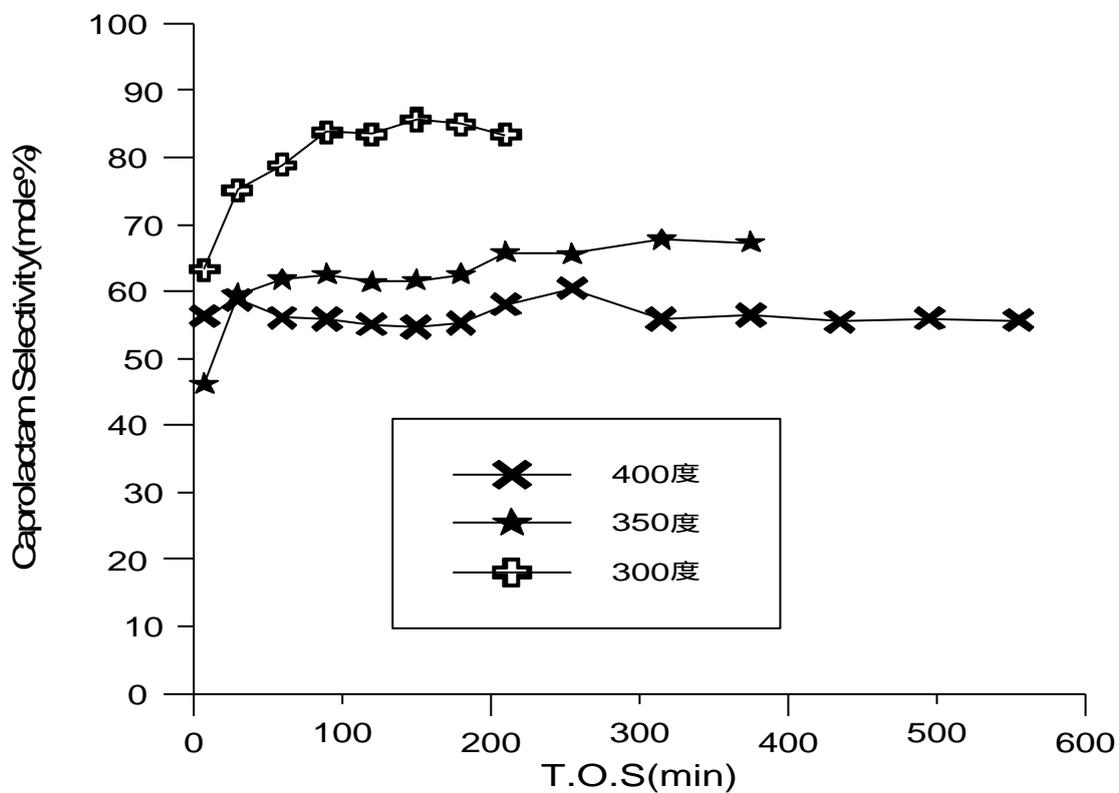
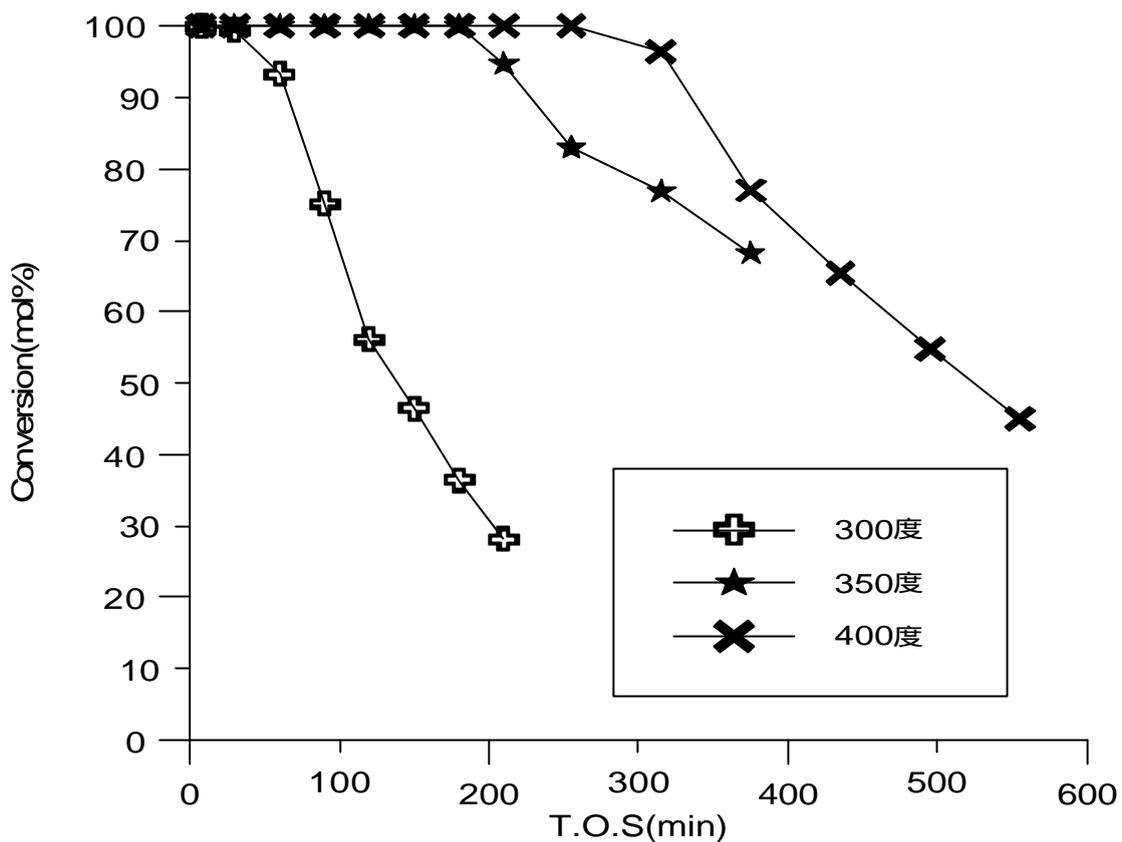


圖 3.2.8 反應溫度對轉化率與選擇率的影響。反應條件為：

$\text{AlSBA-15(40)}=0.3\text{g}, W/F_{\text{CHO}}=74.6\text{ g h/mol}$, 溶劑為苯。

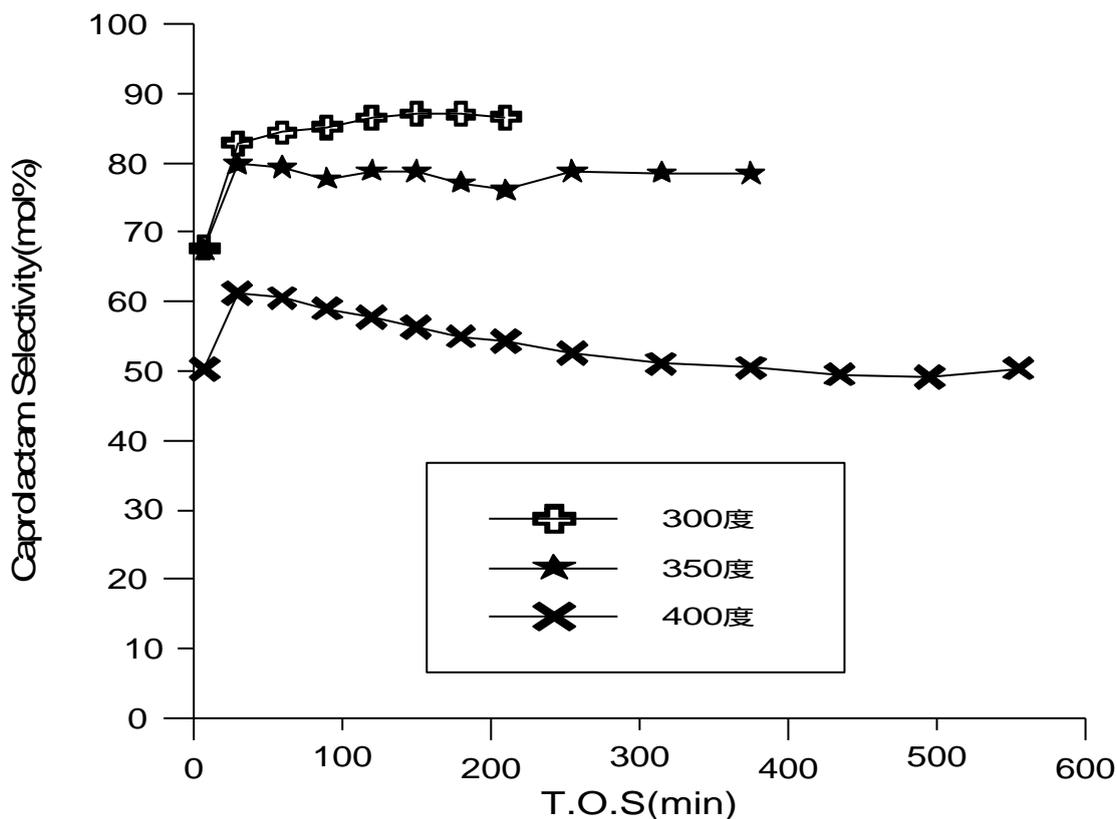
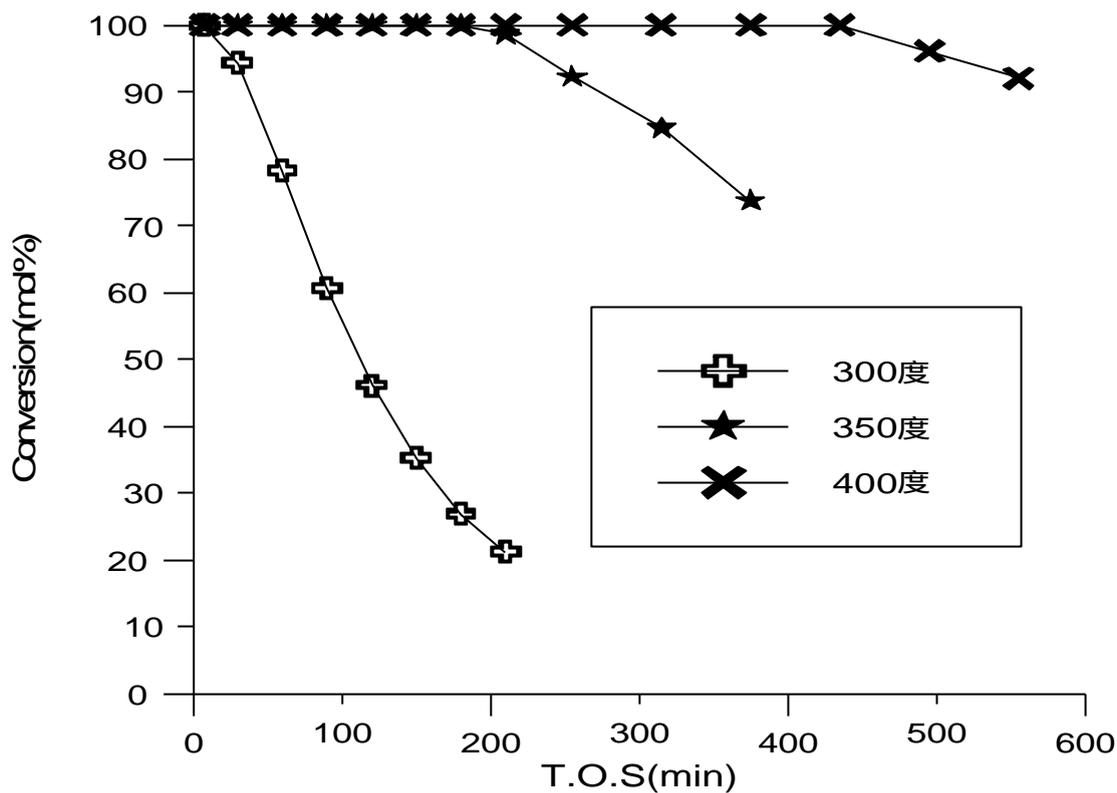


圖 3.2.9 反應溫度對轉化率與選擇率的影響。反應條件為：

AIMCM-48(40)=0.3 g, $W/F_{\text{CHO}}=74.6 \text{ g h/mol}$, 溶劑為苯。

3.2.3 溶劑對催化反應的影響

因為在常溫常壓之下，必須先將固態的環己酮溶於溶劑之中，才能以液體的形式用幫浦注入反應器內反應，所以溶劑的選擇佔有重要的因素。選擇四種溶劑來進行反應：苯、甲苯、正己醇及乙醇。分別以 AISBA-15(20)與 AIMCM-48(20)觸媒在 1atm 下，反應溫度為 300， $W/F_{\text{CHO}}=74.6 \text{ g.h/mol}$ ，研究溶劑的效應。

以 AISBA-15(20)為觸媒時，在相同的操作條件之下，四種溶劑顯現出很大的差異性，如圖 3.2.10 及表 3.2.2 所示。轉化率方面，反應初期以甲苯及苯為溶劑的反應轉化率優於使用正己醇及乙醇，轉化率大小為甲苯 > 苯 > 正己醇 > 乙醇。但隨著載流時間的增加，以甲苯及苯為溶劑時，觸媒催化活性衰退的很快；然而以正己醇及乙醇為溶劑時，則比較不易衰退。原因可能是醇類在高溫下易進行脫水反應產生少量水、烯類、醚類等；這些醇類與產生的水蒸氣可能防止觸媒表面生成焦炭(coke)，所以不易使觸媒失去活性^{5, 28, 29, 30}。在己內醯胺選擇率方面，以正己醇為溶劑時有最佳選擇率，大小依序為正己醇 > 乙醇 > 苯 > 甲苯。可能是醇類易進行脫水反應後所生成的少量水有利於己內醯胺之生成，並抑制己內醯胺進一步發生聚合反應^{29, 30, 33}；而正己醇比乙醇更容易脫水出來，使得以正己醇為溶劑時，擁有最佳之己內醯胺選擇率。

而使用 AIMCM-48(20)為觸媒時，如圖 3.2.11 及表 3.2.3 所示。在反應初期時以甲苯及苯為溶劑的反應轉化率優於使用正己醇及乙醇，轉化率大小為甲苯 > 苯 > 正己醇 > 乙醇。隨著載流時間之增加，我們觀察到其反應轉化率大小依序為正己醇 > 甲苯 > 乙醇 > 苯。那麼在主產物選擇率方面也是以使用正己醇為反應之溶劑時有最佳之己內醯胺選擇率；其大小順序依次為正己醇 > 乙醇 > 苯 > 甲苯。

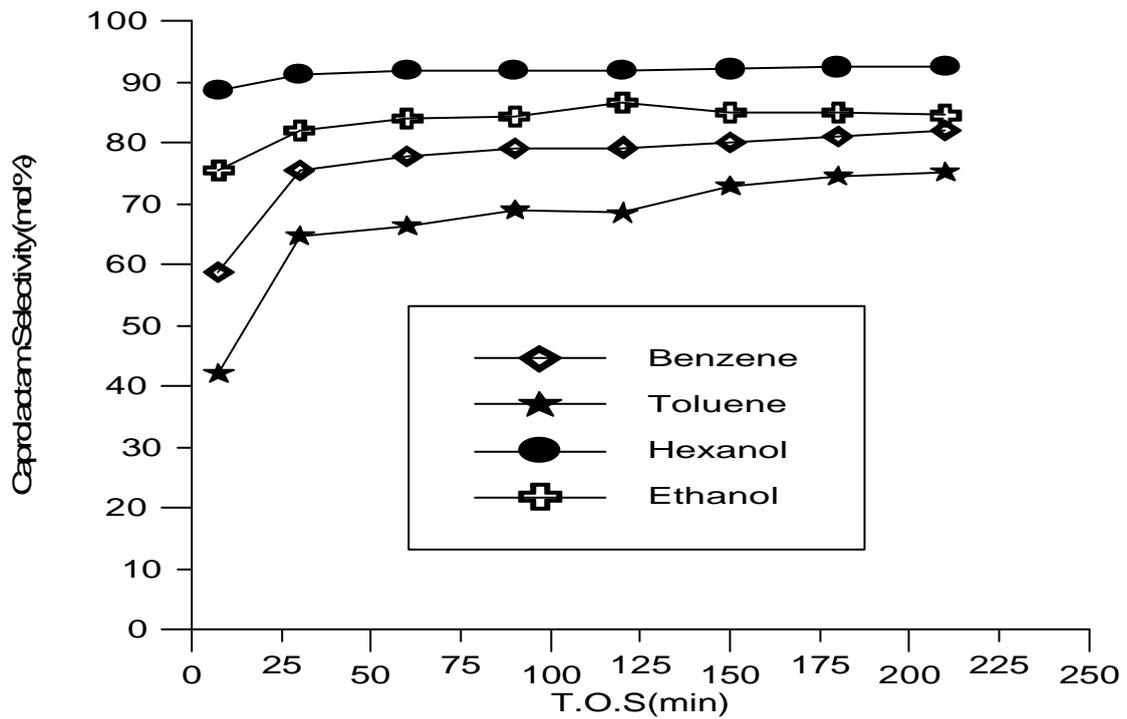
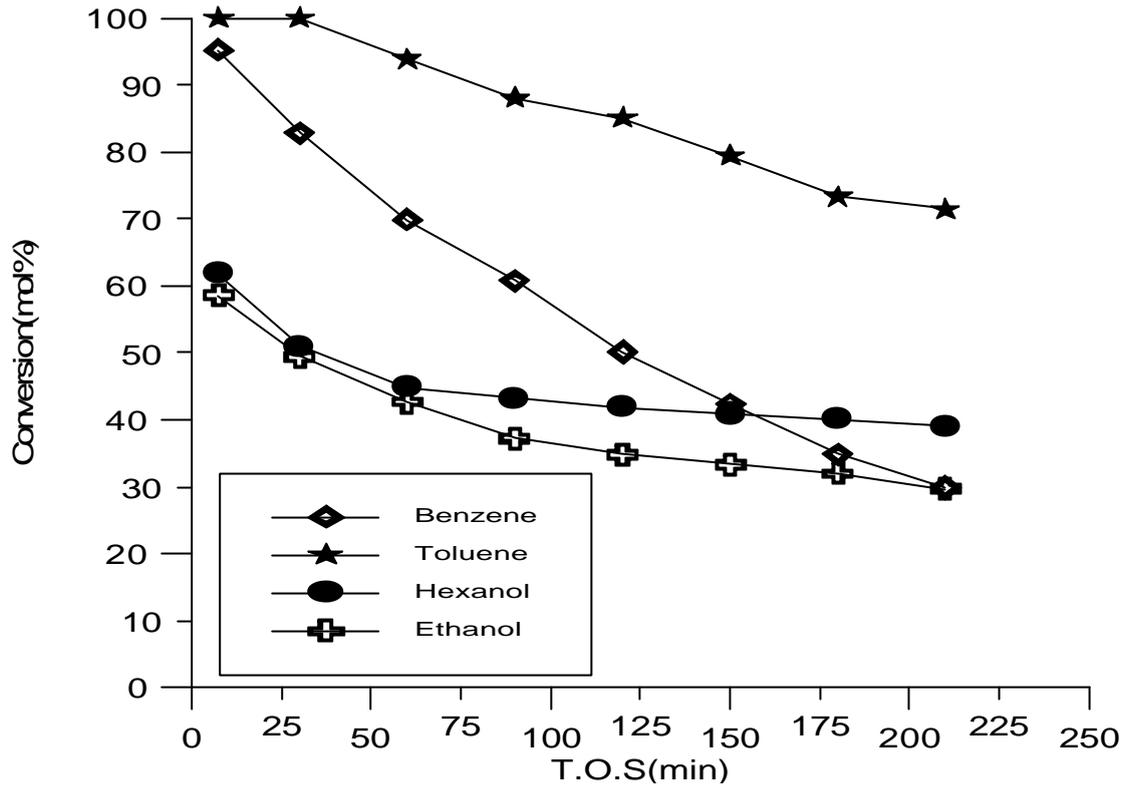


圖 3.2.10 溶劑對轉化率與己內醯胺選擇率的影響。反應條件為：

AISBA-15 (20)=0.3 g, $W/F_{\text{CHO}}=74.6 \text{ g h/mol}$, 反應溫度為 300 。

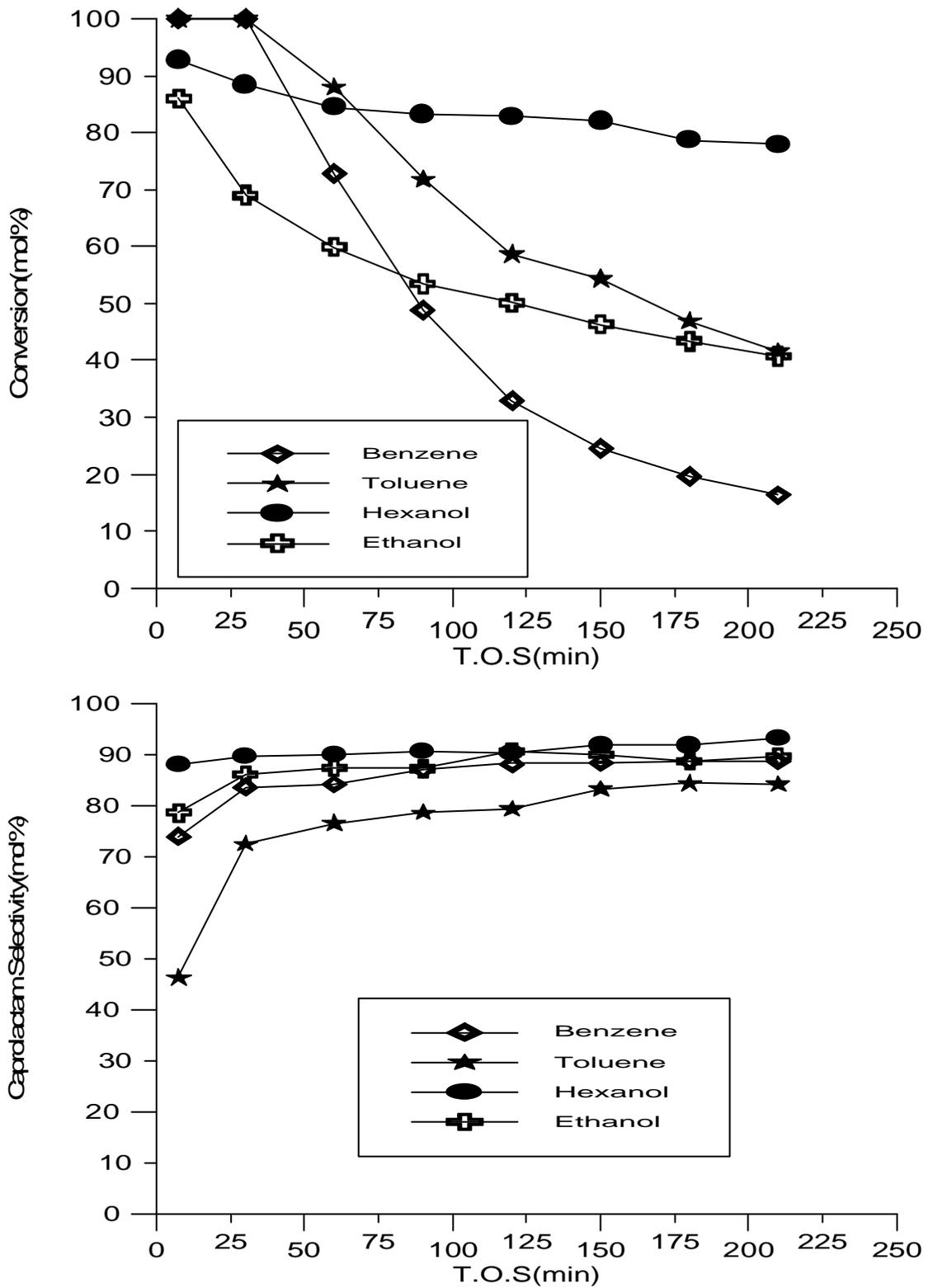
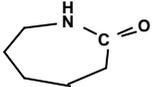
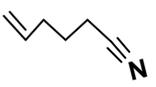
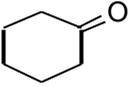
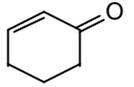
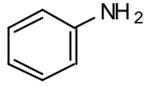


圖 3.2.11 溶劑對轉化率與己內醯胺選擇率的影響。反應條件為：

AIMCM-48(20)=0.3 g, $W/F_{\text{CHO}}=74.6 \text{ g h/mol}$, 反應溫度為 300 。

表 3.2.2 AISBA-15(20)觸媒溶濟效應之催化反應結果^a。

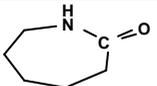
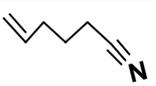
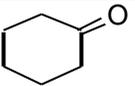
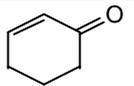
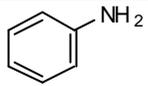
Solvent	Conversion(mol%) ^b	Selectivity(mol%) ^c					
							
C ₆ H ₆	95.28/29.88	58.73/82.10	9.16/2.78	4.96/1.13	10.02/6.35	8.52/1.35	8.60/6.14
C ₇ H ₈	100/71.45	42.17/75.29	12.67/5.35	10.30/6.22	19.66/9.29	11.98/3.30	3.23/0.71
C ₂ H ₅ OH	58.62/29.65	75.43/84.49	4.37/2.59	9.55/6.52	6.32/3.51	3.42/1.13	0.91/1.97
C ₆ H ₁₃ OH	61.81/39.07	88.50/92.64	7.40/3.03	0	3.66/3.79	0	0.44/0.54

註:a.反應條件:AISBA-15(20)=0.3 g, 反應溫度為 300 , W/F_{CHO}=74.6 g.h/mol, 1atm。

b.斜線前後的數據, 分別表示載流時間(T.O.S)為 7.5 與 210 分鐘時環己酮? 的轉化率。

c.斜線前後的數據, 分別表示載流時間(T.O.S)為 7.5 與 210 分鐘時己內醯胺及其他產物的選擇率。

表 3.2.3 AIMCM-48(20)觸媒溶濟效應之催化反應結果^a。

Solvent	Conversion(mol%) ^b	Selectivity(mol%) ^c					
							
C ₆ H ₆	100/16.27	74.04/88.72	9.17/2.44	1.89/0.37	8.18/6.06	4.07/0	2.66/2.41
C ₇ H ₈	100/41.50	46.31/84.18	15.12/3.32	8.99/2.54	19.82/6.04	7.83/0.87	1.92/3.07
C ₂ H ₅ OH	86.01/40.68	78.65/89.74	4.85/2.87	5.39/2.18	6.54/2.50	4.13/1.63	0.44/1.11
C ₆ H ₁₃ OH	92.83/77.94	88.03/93.37	8.48/4.21	0	1.74/1.93	1.00/1.93	0.74/0.42

註:a.反應條件:AIMCM-48(20)=0.3 g, 反應溫度為 300 , W/F_{CHO}=74.6 g.h/mol, 1atm。

b.斜線前後的數據, 分別表示載流時間(T.O.S)為 7.5 與 210 分鐘時環己酮? 的轉化率。

c.斜線前後的數據, 分別表示載流時間(T.O.S)為 7.5 與 210 分鐘時己內醯胺及其他產物的選擇率。

3.2.4 最適化反應性之實驗結果

綜合以上之實驗結果，選擇 AISBA-15(20)及 AIMCM-48(20)觸媒在最適化條件(1atm, 300 °C, 正己醇為溶劑以及 W/F_{CHO} 為 74.6 g.h/mol)之狀況下，從事長載流時間之催化反應。獲知 AISBA-15(20)及 AIMCM-48(20)觸媒的環己酮轉化率在至少 130 小時內皆維持穩定值，如圖 3.2.12 所示。其轉化率分別高達 92 與 99mol%，而已內醯胺選擇率亦分別為 95 與 91mol%。顯示此兩種觸媒皆呈現十分優良的反應結果。

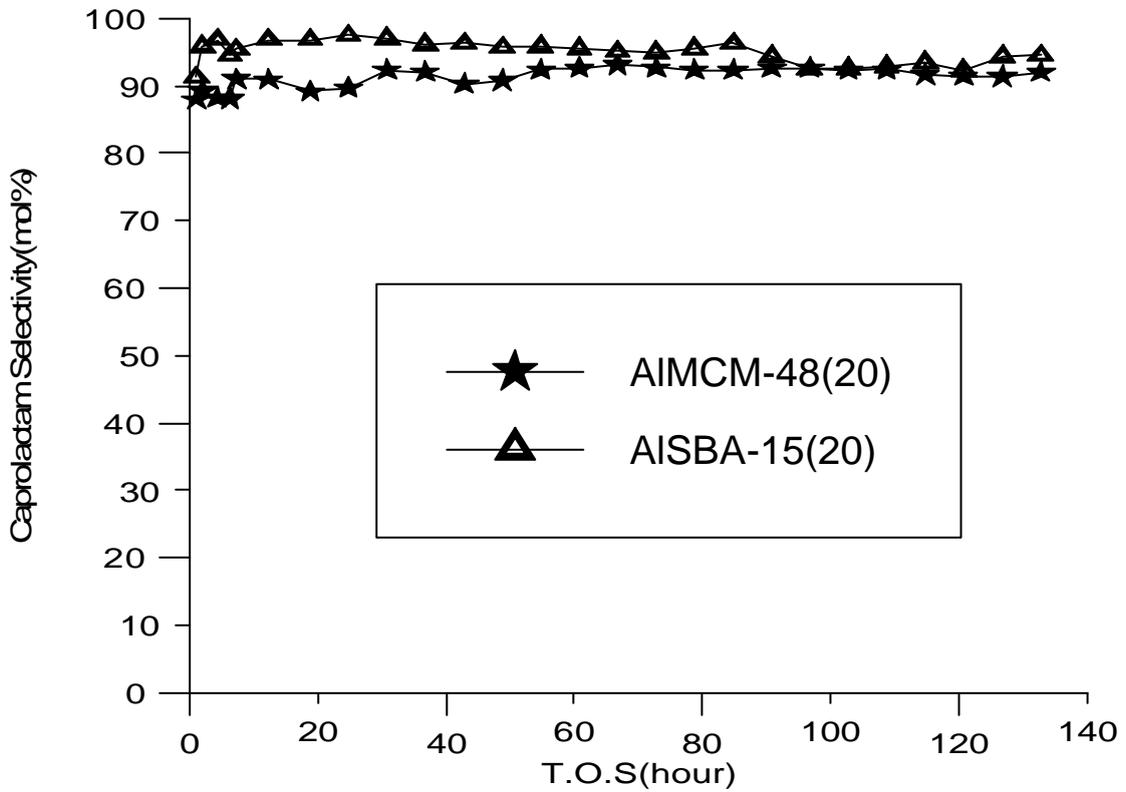
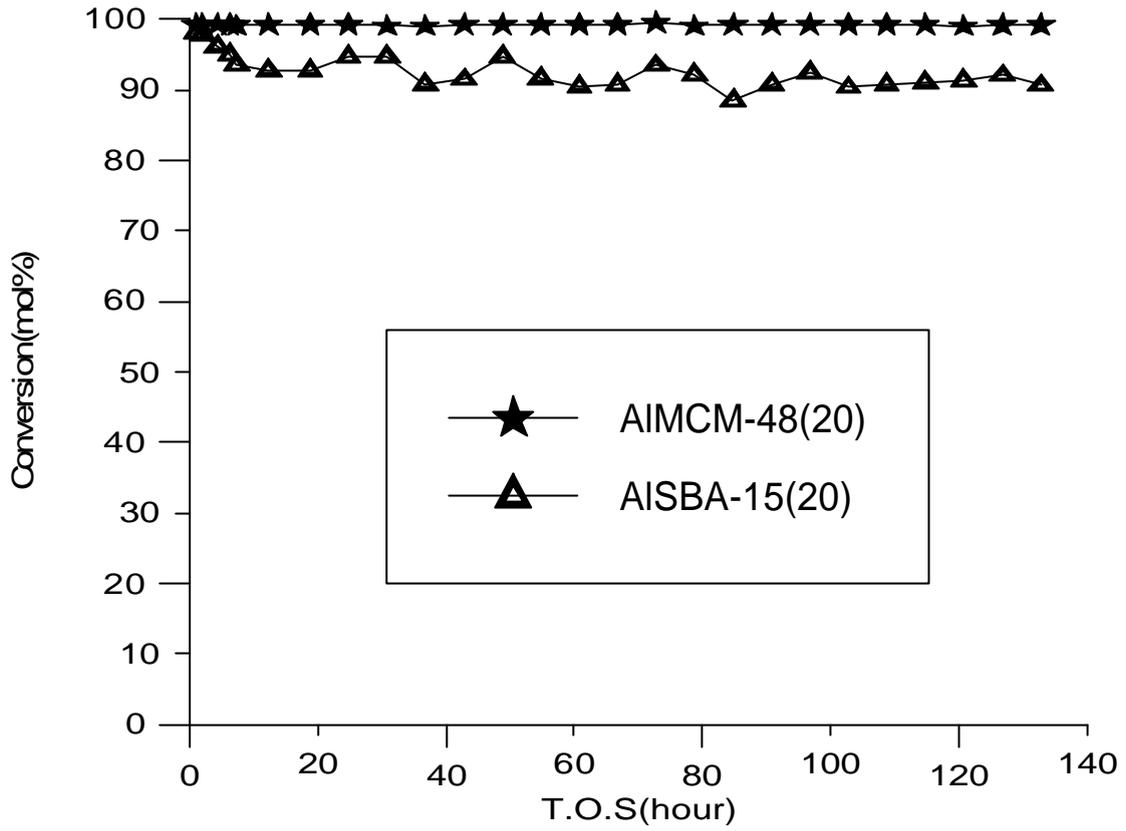


圖 3.2.12 最適化之轉化率與選擇率。反應條件:觸媒 =

0.3g, $W/F_{\text{CHO}}=74.6 \text{ g h/mol}$, 反應溫度為 350 , 溶劑為正己醇。

3.2.5 接觸時間對催化反應的影響

圖 3.2.13 為 AISBA-15(20)觸媒在 300 °C 催化下產物產率與接觸時間(W/F_{CHO})的關係圖。由於 W/F_{CHO} 值小於 12.43 g.h/mol 時觸媒容易衰退，如附錄所示，故選擇小的載流時間(7.5 分鐘)之數據作圖。圖中顯示當接觸時間增加時，己內醯胺產率由 6.99 mol% 增加到 55.96 mol% 然後下降，此種現象說明己內醯胺為一級產物。對於 5-己烯腈(5-Hexenenitrile)以及環己酮(Cyclohexanone)，其產率隨著接觸時間的增長而增加(最大產率分別為 14 mol% 及 22.39 mol%)，顯示此兩種產物也是一級產物。而 2-環己烯-1-酮(2-Cyclohexene-1-one)及苯胺(Aniline)在小的接觸時間時($W/F_{\text{CHO}}=12.43$ g.h/mol)，其產率極低，所以為二級產物。當接觸時間增長時，己烷腈(Hexanenitrile)之產率由極小值慢慢增大，顯示為己烷腈為二級產物。根據上述的說明提出可能之反應途徑，而類似於 Ko⁶ 等人所提出之路徑。如圖 3.2.14 所示：環己酮先異構化生成己內醯胺(反應 a)；環己酮與己內醯胺分別脫水形成 5-己烯腈(反應 a、b)，再經過氫化及脫氫反應，分別形成己烷腈、苯胺(反應 c、反應 d)。最後，另一可能路徑是環己酮與己內醯胺分別先行加水並脫去 NH_2OH (反應 e)，再脫氫生成 2-環己烯-1-酮(反應 f)。

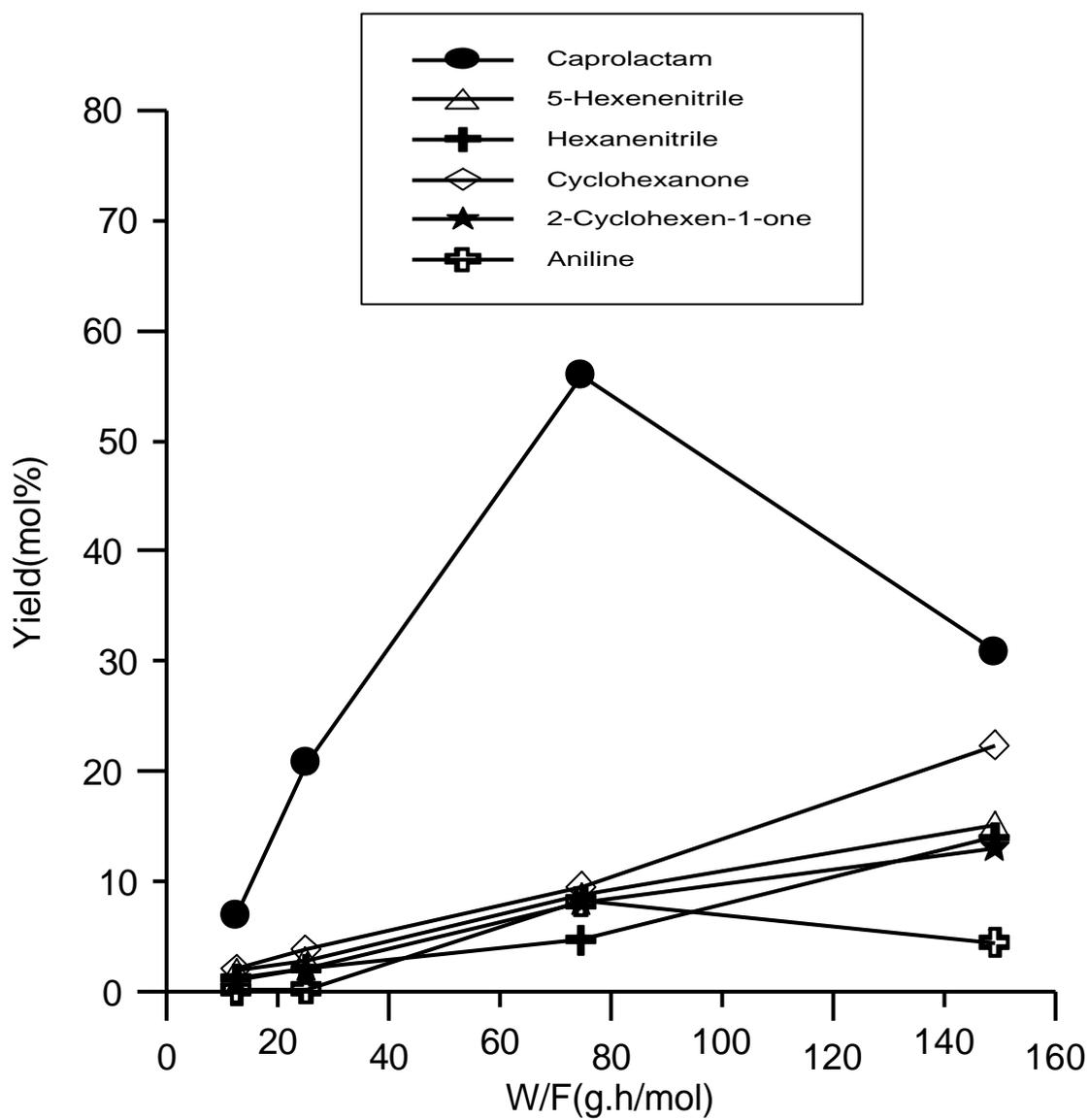


圖 3.2.13 產物產率對接觸時間的關係圖。反應條件：AISBA-15(20) ,

反應溫度為 300 ，載流時間為 7.5 分鐘。

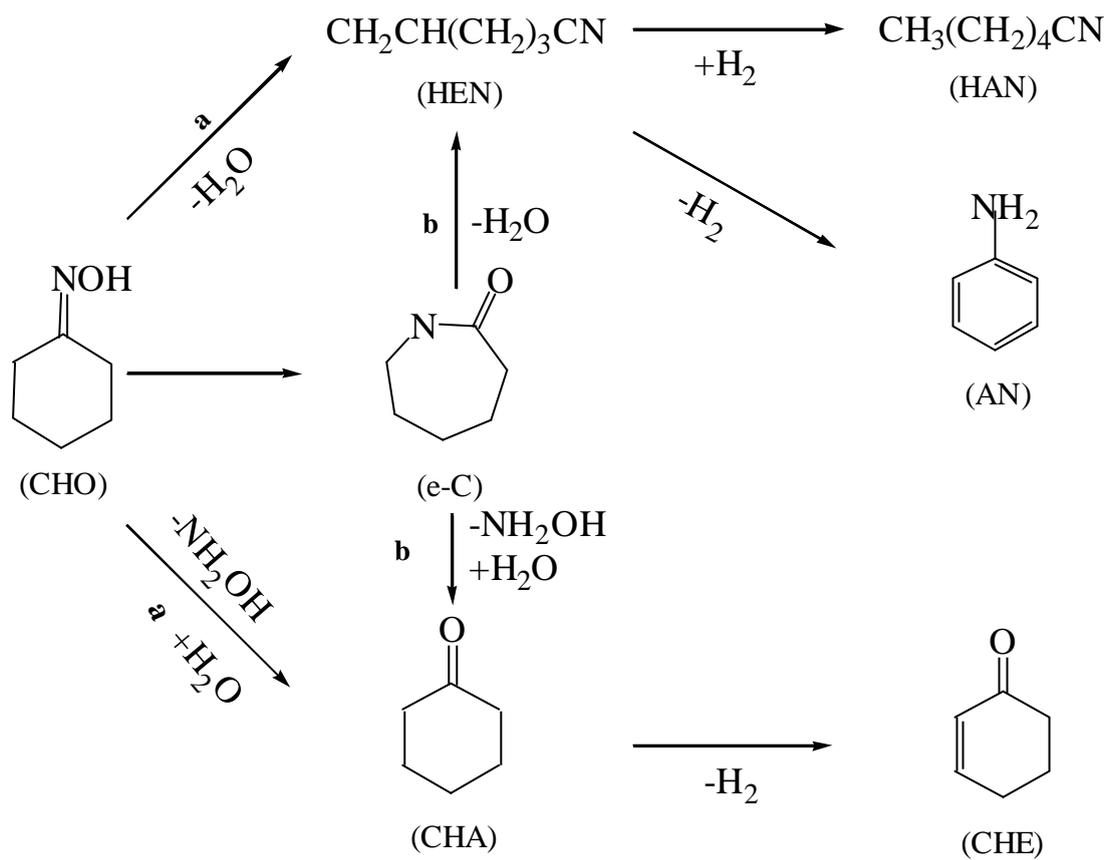


圖 3.2.14 環己酮在 AISBA-15(20)觸媒的反應途徑。

第四章 結論

1. 鍛燒後 AISBA-15(X)、 AIMCM-48(X) , X=20、 40、 80 系列觸媒皆呈現良好的 SBA-15 及 MCM-48 特徵波峰,且其晶體結構並不會受到鋁含量影響。由 TEM 照片得知經含鋁之觸媒,其觸媒骨架不受影響,仍然保持著六角形孔洞結構。
2. 鍛燒後的 SBA-15 系列與 MCM-48 系列觸媒, Si-OH 基發生脫水現象,造成部份結構重排。AISBA-15 系列觸媒經鍛燒後並無脫鋁現象產生; AIMCM-48 系列觸媒經鍛燒後,仍有部份的鋁掉出結構外,是為不安定的六配位鋁。
3. SBA-15 及 MCM-48 觸媒之 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比愈小,鋁含量愈多,酸量愈大;但表面積則愈小。
4. 使用苯為溶劑時,兩種系列之觸媒全都隨著反應溫度與接觸時間的增加,催化活性也隨之提昇;但己內醯胺選擇率隨之下降。
5. 當反應溫度為 300 ,己醇為溶劑時,SBA-15 以及 MCM-48 系列觸媒,其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比越小,酸量越大,轉化率也越大。AISBA-15(20)以及 AIMCM-48(20)擁有最佳之催化活性以及己內醯胺

選擇率。

6. 使用苯或甲苯為溶劑時，雖然具有較佳的環己酮？轉化率，但觸媒衰退速率則明顯較快。而乙醇與正己醇為溶劑時則呈現良好的觸媒穩定性。

7. AISBA-15(20)與 AIMCM-48(20)觸媒在 350 °C，正己醇為溶劑， $W/F_{\text{CHO}}=74.6 \text{ g}\cdot\text{h}/\text{mol}$ 與載流時間 130 小時的實驗條件下，其催化結果十分優良，皆可大於 92 mol%之環己酮？轉化率以及 91 mol%之己內醯胺選擇率。

參考文獻

1. 化工技術雜誌，觸媒應用專輯，94 (2001) 242-257.
2. Holderich W.F., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 46 (1989) 193.
3. Holderich W.F., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75 (1993) 127.
4. A.Aucejo, M.C. Burguet, A. Corma, and V. Fornes, *Appl. Catal. A*, 22 (1996) 187.
5. C.C Huang, C.W Chen, K.H Ouyang, and A.N Ko, *Catal. Lett.*, 71 (2001) 219-224.
6. K.H Ouyang, C.W Chen, and A.N Ko, *J. Chin. Chem. Soci.*, 48 (2001) 137-143.
7. G.P Heitmann, G. Dahlhoff, and W.F Holderich, *Appl. Catal. A*, 186 (1999) 12-19.
8. G. Dahlhoff, P.M. Niederer, and W.F. Hoelderich, *Appl. Catal. A*, 185 (1999) 99-108.
9. P.S Singh, R.B. Bandyopadhyay, S.G. Hegde, and B.S. Rao, *Appl. Catal. A*, 136 (1996) 249-263.
10. 吳榮宗，工業觸媒概論，黎明書局，新竹，1989.
11. P. Behrens, A. Glaue, C. Haggemüller and G. Schechner, *Solid State Ionics*, 101-103 (1997) 255-260.
12. A. Corma, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 2373-2419.
13. T. Takahasi, K. Ueno, and T. Kai, *Can. J. Chem. Eng.*, 69 (1991) 1096-1099.
14. 陳郁文、黃朝南，觸媒與製程，5 (1996) 14-29.
15. C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger and H. Fan, *Adv. Mater.*, 11 (1999) 579.

16. D.Y Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548-552.
17. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F. and Stucky G.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024-6036.
18. A.A Romero, M.D Alba, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 123-128.
19. S.B. Pu, J.B. Kim, M. Seno, and T. Inui, *Microporous Mater.*, 10 (1997) 25-33.
20. R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stocker, and O. H. Ellestad, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994) 1493.
21. 余瑞益 , 東海大學應用化學研究所碩士論文 , 1999.
22. Z. Luan, M. Hartmann, D.Y. Zhao, W.Z. Zhou, and L. Kevan, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 1621-1627.
23. 陳志煒 , 東海大學應用化學研究所碩士論文 , 2002.
24. C. Nie, L. Huang, D.Y. Zhao, and Q.Z. Li, *Catal. Lett.*, 71 (2001) 117-125.
25. G.A. Eimer, L.B. Pierella, G.A. Monti and O.A. Anunziata, *Catal. Lett.*, 78 (2002) 65-75.
26. Jacobs P.A., Perez-Pariente J. and Martens J.A., *Applied Catal.*, 31 (1987) 35.
27. M. Chatterjee, T. Iwasaki, H. Hayashi, Y. Onodera, T. Ebina, and T. Nagase, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 1368-1375.
28. L.X. Dai, Y. Iwaki, K. Koyama and T. Tatsumi, *Applied Surface Science*, 121/122 (1997) 335-338.

29. L.X. Dai, Y. Iwaki, K. Koyama and T. Tatsumi, *Appl. Catal. A*, 189 (1999) 237-242.
30. L.X. Dai, Y. Iwaki, K. Koyama and T. Tatsumi, *Catal. Lett.*, 53 (1998) 211-214.
31. P. O'Sullivan, L. Forni, and B.K Hodentt, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 1471-1475.
32. J.T Lin, S.J Tsai, and S.F Cheng, *J. Chin. Chem. Soci.*, 46 (1999) 779-787.
33. L.X. Dai, Y. Iwaki, and R. Hayasaka, *Chem. Commun.*, (1996) 1071.
34. C.M Yang, P.H Liu, Y.F Ho, C.Y Chiu, and K.J Chao, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 275-280.

附錄

Cyclohexanone-oxime 生成 ϵ -Caprolactam 的貝克曼重排反應：

1. 觸媒種類對催化反應的影響
2. 反應溫度對催化反應的影響
3. 溶劑對催化反應的影響
4. 最適化之反應
5. 接觸時間對催化反應的影響

		分子量	Sensitivity factor	類別
	Cyclohexanone-oxime	113.16	1.00	反應物
#1	5-Hexenenitrile	95.14	1.24	副產物
#2	Hexanenitrile	97.16	1.59	副產物
#3	Cyclohexanone	98.15	1.34	副產物
#4	2-Cyclohexene-1-one	96.13	1.37	副產物
#5	Aniline	93.13	1.48	副產物
#6	-Caprolactam	113.16	0.73	主產物

1. 觸媒種類對催化反應的影響：

觸媒種類: Si-SBA-15			觸媒重: 0.3g		W/F _{CHO} =74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	54.55	94.73	5.87	6.79	17.49	7.61	4.68	57.58
30	58.98	81.34	3.23	3.24	13.9	3.66	3.45	72.52
60	52.93	70.57	2.55	1.92	14.67	2.42	3.44	75.01
90	49.36	63.87	2.13	1.36	13.70	1.69	3.84	77.28
120	45.73	59.15	1.94	1.08	13.79	1.47	4.42	77.31
150	42.69	54.88	1.79	0.91	13.37	1.23	4.90	77.80
180	35.98	47.13	1.68	0.92	13.83	1.30	5.95	76.34
210	32.20	40.48	1.69	0.86	13.06	1.06	6.16	77.06

觸媒種類: AISBA-15(80)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	47.55	100	13.11	6.18	13.89	10.05	9.22	47.55
30	68.80	93.60	5.25	2.34	9.48	4.10	5.33	73.50
60	59.75	78.22	4.11	1.69	9.82	3.07	4.93	76.39
90	54.76	68.59	3.18	1.24	8.69	2.13	4.92	79.84
120	46.28	58.06	3.01	1.25	8.86	1.98	5.19	79.72
150	39.74	50.07	2.98	1.24	8.89	1.62	5.90	79.37
180	31.86	39.56	2.82	1.05	9.27	1.37	4.95	80.54
210	23.38	29.70	2.93	1.08	9.82	1.82	5.79	78.71

觸媒種類: AISBA-15(40)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	63.25	100	4.31	8.33	6.17	8.55	12.39	63.25
30	74.67	99.40	4.58	2.20	6.93	4.19	6.98	75.11
60	73.56	93.30	4.13	1.77	7.14	3.08	5.06	78.84
90	62.99	75.18	3.34	1.21	6.29	1.69	3.68	83.79
120	46.87	56.15	3.24	1.08	6.62	1.62	3.96	83.48
150	39.78	46.46	2.67	0.79	5.83	1.10	3.98	85.62
180	30.94	36.42	2.39	0.75	6.18	1.16	4.59	84.93
210	23.44	28.12	2.87	0.89	6.49	1.49	5.48	83.37

觸媒種類: AISBA-15(20)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	55.96	95.28	9.16	4.96	10.02	8.52	8.60	58.73
30	62.59	82.84	4.69	2.23	7.16	4.45	5.91	75.56
60	54.44	69.82	3.78	1.68	6.86	3.86	5.92	77.89
90	48.11	60.75	3.41	1.72	6.51	3.46	5.70	79.20
120	39.72	50.12	3.55	1.82	7.01	2.57	5.80	79.24
150	33.91	42.34	3.46	1.69	6.97	2.10	5.69	80.01
180	28.17	34.80	3.42	1.39	6.98	1.50	5.78	80.93
210	24.53	29.88	2.78	1.13	6.35	1.35	6.14	82.10

觸媒種類: Si-MCM-48			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	45.42	87.44	4.31	14.97	21.02	3.55	4.21	51.94
30	58.96	84.52	2.65	6.57	15.82	2.01	3.20	69.76
60	61.05	80.65	2.20	4.02	13.37	1.47	3.25	75.69
90	51.36	65.80	2.02	3.18	12.19	1.29	3.26	78.05
120	37.94	48.13	2.07	2.93	12.15	0.88	3.13	78.84
150	28.02	34.32	1.85	2.24	10.422	0.59	3.24	81.65
180	20.62	24.93	1.51	1.99	9.83	0.68	3.30	82.70
210	14.47	17.56	1.69	1.58	9.54	0.55	4.05	82.42

觸媒種類: AIMCM-48(80)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	71.39	100	8.51	2.85	7.84	5.04	4.39	71.39
30	81.76	100	4.44	1.30	5.69	3.28	3.53	81.76
60	79.73	97.07	4.16	1.15	6.24	2.98	3.34	82.13
90	69.40	82.37	3.71	1.03	6.19	2.15	2.68	84.25
120	51.89	60.24	3.08	0.89	6.09	1.40	2.40	86.14
150	35.53	40.62	2.43	0.73	5.96	1.01	2.40	87.47
180	25.31	29.35	2.13	0.70	6.65	0.87	3.43	86.22
210	19.26	22.60	2.13	0.67	7.48	0.86	3.58	85.25

觸媒種類: AIMCM-48(40)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	67.75	100	10.98	1.79	9.62	6.46	3.39	67.75
30	78.21	94.43	4.81	0.62	5.70	3.86	2.18	82.82
60	66.09	78.29	4.04	0.53	5.60	3.13	2.29	84.41
90	51.68	60.70	3.76	0.52	5.66	2.54	2.38	85.14
120	39.94	46.15	3.70	0.41	5.49	1.69	2.17	86.54
150	30.69	35.24	2.97	0.38	5.65	1.59	2.33	87.09
180	23.36	26.84	2.89	0.41	5.84	1.27	2.56	87.03
210	18.39	21.24	2.60	0.40	6.26	1.21	2.95	86.53

觸媒種類: AIMCM-48(20)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	74.04	100	9.17	1.89	8.18	4.07	2.66	74.04
30	83.74	100	4.09	1.41	4.39	2.24	4.13	83.74
60	61.32	72.75	4.86	0.85	6.10	2.50	1.41	84.29
90	42.45	48.76	3.58	0.54	5.78	1.52	1.52	87.06
120	29.01	32.86	2.83	0.43	5.72	1.17	1.58	88.27
150	21.64	24.43	2.50	0.40	5.80	0.94	1.81	88.55
180	17.43	19.65	2.48	0.38	6.37	0	2.06	88.71
210	14.43	16.27	2.44	0.37	6.06	0	2.41	88.72

觸媒種類: Si-SBA-15			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Hexanol			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	5.43	7.99	16.57	0	15.49	0	0	67.94
30	2.55	4.09	11.29	0	26.46	0	0	62.25
60	1.46	2.72	16.27	0	30.28	0	0	53.44
90	1.54	3.19	18.09	0	33.45	0	0	48.45
120	1.75	3.42	17.67	0	31.01	0	0	51.31
150	1.33	3.07	20.60	0	36.4	0	0	43.17
180	1.32	3.07	21.56	0	35.27	0	0	43.17
210	0.96	2.53	24.00	0	38.10	0	0	37.89

觸媒種類: AISBA-15(80)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Hexanol			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	46.41	50.98	6.21	0	1.44	0	1.30	91.03
30	36.55	39.10	4.54	0	1.03	0	0.94	93.49
60	32.44	35.47	3.26	0	4.31	0	0.98	91.45
90	30.66	33.79	3.38	0	4.32	0	1.57	90.73
120	29.43	32.18	3.33	0	4.09	0	1.12	91.46
150	29.14	31.38	2.76	0	3.73	0	0.63	92.86
180	27.21	29.69	3.00	0	4.66	0	0.69	91.65
210	26.46	28.65	2.84	0	4.17	0	0.65	92.33

觸媒種類: AISBA-15(40)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Hexanol			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	42.96	48.04	6.15	0	3.89	0	0.53	89.43
30	37.60	40.60	3.79	0	3.39	0	0.21	92.61
60	34.91	38.06	3.44	0	3.59	0	1.23	91.74
90	32.72	35.32	3.21	0	2.76	0	1.38	92.65
120	32.03	34.97	2.68	0	4.36	0	1.37	91.60
150	30.75	33.24	2.47	0	3.51	0	1.51	92.51
180	29.64	31.34	1.59	0	3.84	0	0	94.57
210	29.90	31.58	2.14	0	3.18	0	0	94.67

觸媒種類: AISBA-15(20)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Hexanol			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	54.70	61.81	7.40	0	3.66	0	0.44	88.50
30	46.45	50.98	4.75	0	3.62	0	0.52	91.11
60	41.26	44.87	4.01	0	3.32	0	0.72	91.95
90	39.65	43.16	3.67	0	3.50	0	0.96	91.88
120	38.42	41.85	3.41	0	3.58	0	1.20	91.80
150	37.64	40.89	3.47	0	3.61	0	0.87	92.05
180	37.03	40.09	3.05	0	3.56	0	1.02	92.37
210	36.19	39.07	3.03	0	3.79	0	0.54	92.64

觸媒種類: Si-MCM-48			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Hexanol			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	8.15	10.59	11.17	0	0	11.80	0	77.03
30	7.02	8.20	7.05	0	0	7.43	0	85.52
60	6.21	6.79	5.69	0	0	2.78	0	91.53
90	5.20	5.70	3.14	0	0	5.68	0	91.18
120	5.59	5.83	2.99	0	0	1.10	0	95.91
150	5.03	5.70	8.91	0	0	2.83	0	88.27
180	4.26	4.79	5.84	0	0	5.37	0	88.78
210	4.28	4.70	3.12	0	0	0	0	91.06

觸媒種類: AIMCM-48(80)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Hexanol			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	74.22	80.94	4.71	0	1.58	0.93	1.08	91.69
30	64.29	74.63	8.70	0	1.83	1.19	2.12	86.15
60	53.10	58.92	6.34	0	1.52	0.78	1.24	90.13
90	50.88	56.10	5.69	0	1.41	0.85	1.36	90.69
120	48.60	53.42	5.36	0	1.90	0.61	1.17	90.97
150	44.54	49.16	5.45	0	1.88	1.01	1.07	90.60
180	42.29	46.62	5.48	0	1.60	1.29	0.91	90.72
210	41.31	45.73	5.37	0	1.85	1.85	0.83	90.33

觸媒種類: AIMCM-48(40)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Hexanol			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	78.27	94.47	11.30	0	4.16	0	1.68	82.85
30	76.99	87.95	7.40	0	3.80	0	1.27	87.53
60	70.59	81.64	9.55	0	2.43	0	1.55	86.46
90	68.31	78.38	7.64	0	2.59	0	1.11	87.16
120	69.71	77.85	6.96	0	2.42	0	1.09	89.53
150	65.88	74.11	7.35	0	2.79	0	0.96	88.90
180	64.19	72.47	7.69	0	2.46	0	1.28	88.57
210	62.07	71.69	9.03	0	3.02	0	1.37	86.57

觸媒種類: AIMCM-48(20)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Hexanol			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	81.72	92.83	8.48	0	1.74	1.00	0.74	88.03
30	79.44	88.44	6.74	0	2.23	0.50	0.71	89.82
60	76.02	84.50	6.04	0	2.02	1.28	0.69	89.96
90	75.41	83.18	5.68	0	2.10	1.04	0.53	90.65
120	74.82	82.87	6.41	0	1.60	0.99	0.71	90.29
150	75.43	82.11	5.12	0	1.71	0.77	0.54	91.87
180	72.33	78.75	4.85	0	2.04	0.74	0.51	91.85
210	72.77	77.94	4.21	0	1.93	1.93	0.42	93.37

觸媒種類: AISBA-15(20)			觸媒重: 0.1g		W/FCHO=24.9g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	20.78	31.90	8.99	6.37	12.06	6.62	0.81	65.15
30	16.63	22.58	6.76	3.88	9.99	4.20	1.52	73.64
60	13.76	18.05	6.80	3.31	9.40	3.45	0.77	76.27
90	12.50	15.70	6.28	2.80	7.64	2.92	0.75	79.60
120	11.38	14.09	5.82	2.32	6.07	3.35	1.67	80.75
150	10.42	13.13	5.95	2.18	7.45	3.20	1.86	79.36
180	9.90	11.94	6.23	2.27	5.49	2.67	0.81	82.93
210	9.55	11.45	5.82	2.03	5.88	2.87	0.88	83.40

觸媒種類: AISBA-15(40)			觸媒重: 0.1g		W/FCHO=24.9g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	48.47	74.72	6.03	6.03	11.67	6.37	0.85	64.87
30	40.40	52.82	3.84	3.84	8.69	3.62	0.64	76.49
60	31.30	40.54	3.12	3.13	7.51	5.69	0.51	77.22
90	27.44	35.42	2.81	2.81	6.71	6.94	0.72	77.47
120	24.91	31.96	2.59	2.59	6.66	6.98	0.75	77.96
150	23.11	27.75	2.45	2.45	5.52	3.41	0.48	83.30
180	20.26	24.27	2.50	2.50	6.50	1.48	0.81	83.50
210	19.66	22.68	2.06	2.06	4.71	1.67	0.88	86.68

觸媒種類: AISBA-15(80)			觸媒重: 0.1g		W/FCHO=24.9g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	46.82	72.32	9.91	6.72	11.96	5.59	1.05	64.75
30	41.08	55.04	6.43	4.75	10.48	2.98	0.71	74.64
60	33.22	44.50	5.67	4.35	9.67	4.93	0.71	74.65
90	29.88	39.39	5.04	3.82	8.51	6.18	0.60	75.84
120	27.82	35.46	4.73	3.56	8.25	4.41	0.59	78.46
150	25.14	31.44	4.63	3.43	8.71	2.86	0.46	79.98
180	23.08	29.43	4.50	3.23	8.42	4.66	0.78	78.41
210	22.31	27.89	4.32	3.17	7.27	5.06	0.84	79.98

觸媒種類: Si-SBA-15			觸媒重: 0.1g		W/FCHO=24.9g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	12.77	20.12	5.06	8.99	17.69	4.05	0.75	63.45
30	11.63	16.82	3.75	7.40	16.52	2.56	0.63	69.12
60	10.28	15.15	3.66	7.51	17.72	2.50	0.79	67.82
90	9.56	13.92	3.50	7.02	17.73	2.38	0.76	68.60
120	9.30	12.93	3.17	6.08	15.87	2.14	0.81	71.93
150	8.55	12.09	3.43	5.85	16.99	2.43	0.68	70.71
180	8.62	12.01	3.27	5.50	16.91	2.12	0.43	71.75
210	8.28	11.38	3.15	5.20	16.60	2.06	0.28	72.74

觸媒種類: AIMCM-48(20)			觸媒重: 0.1g		W/FCHO=24.9g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	4.30	88.36	7.84	3.92	10.22	4.57	0.66	72.77
30	49.78	59.88	4.88	2.24	7.17	2.21	0.56	83.14
60	31.46	37.98	4.01	2.12	6.56	1.47	3.01	82.83
90	23.82	27.66	3.47	1.92	4.70	1.54	2.28	86.08
120	18.98	22.34	3.35	1.91	4.73	1.15	3.96	84.92
150	16.49	18.74	3.24	1.80	4.77	1.12	1.07	88.00
180	14.91	17.61	3.11	1.80	3.85	4.57	1.98	84.68
210	13.25	15.55	2.90	1.58	3.21	3.21	2.07	85.21

觸媒種類: AIMCM-48(40)			觸媒重: 0.1g		W/FCHO=24.9g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	55.81	94.91	10.34	4.75	16.44	8.76	0.90	58.81
30	52.24	65.33	5.12	1.81	8.81	3.92	0.37	79.96
60	31.24	37.46	4.19	1.47	8.02	2.39	0.55	83.38
90	23.87	27.85	3.36	1.28	6.62	2.77	0.28	85.69
120	18.92	21.73	3.98	1.11	5.48	1.81	0.56	87.04
150	16.28	18.44	2.70	1.56	5.57	1.63	0.62	88.31
180	14.06	15.71	2.98	1.15	4.43	1.48	0.56	89.48
210	12.32	14.12	2.84	1.01	4.89	4.89	0.44	87.28

觸媒種類: AIMCM-48(80)			觸媒重: 0.1g		W/FCHO=24.9g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	67.61	100	8.12	5.81	11.90	6.32	0.22	67.61
30	74.30	98.04	5.23	4.66	10.62	3.55	0.15	75.79
60	67.01	84.58	4.23	4.41	9.91	2.08	0.14	79.22
90	48.62	59.41	3.46	4.08	7.88	2.58	0.15	81.84
120	35.34	41.46	2.96	3.78	6.77	1.05	0.18	85.25
150	26.17	30.91	2.99	3.86	7.11	1.12	0.23	84.67
180	20.91	24.13	2.78	3.76	5.52	0.91	0.36	86.66
210	16.11	18.75	3.02	4.05	5.72	0.82	0.30	85.94

2. 反應溫度對催化反應的影響：

觸媒種類: AISBA-15(40)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	63.25	100	4.31	8.33	6.17	8.55	12.39	63.25
30	74.67	99.40	4.58	2.20	6.93	4.19	6.98	75.11
60	73.56	93.30	4.13	1.77	7.14	3.08	5.06	78.84
90	62.99	75.18	3.34	1.21	6.29	1.69	3.68	83.79
120	46.87	56.15	3.24	1.08	6.62	1.62	3.96	83.48
150	39.78	46.46	2.67	0.79	5.83	1.10	3.98	85.62
180	30.94	36.42	2.39	0.75	6.18	1.16	4.59	84.93
210	23.44	28.12	2.87	0.89	6.49	1.49	5.48	83.37

觸媒種類: AISBA-15(40)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 350C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	46.11	100	11.99	12.36	17.40	5.87	6.26	46.11
30	59.43	100	7.33	10.41	13.52	4.30	5.01	59.43
60	61.73	100	5.75	11.52	13.80	2.85	4.34	61.73
90	62.47	100	4.07	12.61	13.54	2.93	4.39	62.47
120	61.38	100	5.70	11.94	12.83	2.96	5.20	61.38
150	61.64	100	5.26	13.67	11.96	2.67	4.80	61.64
180	62.50	100	4.95	12.94	12.37	2.63	4.62	62.50
210	62.32	94.69	5.30	11.20	12.27	2.54	3.40	65.81
255	54.35	82.93	4.92	12.32	12.09	2.46	3.28	65.53
315	52.03	76.84	3.54	11.74	12.37	2.53	2.87	67.72
375	45.89	68.21	3.40	12.91	12.45	2.31	2.59	67.27

觸媒種類: AISBA-15(40)			觸媒重: 0.3g		W/F _{CHO} =74.6g.h/mol			
			反應溫度: 400C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	56.30	100	5.67	6.18	8.16	13.25	10.44	56.30
30	58.72	100	4.17	7.33	7.91	10.89	10.97	58.72
60	56.06	100	3.92	8.74	9.16	11.27	10.84	56.06
90	55.83	100	3.41	9.55	11.39	10.26	9.55	55.83
120	55.06	100	3.69	10.13	9.67	11.79	9.66	55.06
150	54.67	100	3.48	10.12	10.83	11.28	9.61	54.67
180	55.27	100	3.53	10.75	10.82	11.18	8.45	55.27
210	58.02	100	2.93	9.76	9.99	9.99	9.65	58.02
255	60.43	100	3.30	10.19	10.02	10.03	7.20	60.43
315	53.93	96.56	3.40	10.80	10.54	10.54	8.67	55.85
375	43.48	77.03	3.10	11.84	10.95	10.95	7.79	56.45
435	36.36	65.50	3.30	12.32	11.25	11.36	7.95	55.51
495	30.61	54.71	2.93	12.53	11.37	11.37	8.17	55.94
555	25.04	44.99	3.19	12.89	11.61	11.48	8.51	55.65
觸媒種類: AIMCM-48(40)			觸媒重: 0.3g		W/F _{CHO} =74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	67.75	100	10.98	1.79	9.62	6.46	3.39	67.75
30	78.21	94.43	4.81	0.62	5.70	3.86	2.18	82.82
60	66.09	78.29	4.04	0.53	5.60	3.13	2.29	84.41
90	51.68	60.70	3.76	0.52	5.66	2.54	2.38	85.14
120	39.94	46.15	3.70	0.41	5.49	1.69	2.17	86.54
150	30.69	35.24	2.97	0.38	5.65	1.59	2.33	87.09
180	23.36	26.84	2.89	0.41	5.84	1.27	2.56	87.03
210	18.39	21.24	2.60	0.40	6.26	1.21	2.95	86.53

觸媒種類: AIMCM-48(40)			觸媒重: 0.3g		W/F _{CHO} =74.6g.h/mol			
			反應溫度: 350C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	67.41	100	8.68	5.04	10.47	6.18	2.21	67.41
30	79.79	100	4.63	2.80	7.36	4.01	1.42	79.79
60	79.31	100	4.37	3.30	8.13	3.87	1.02	79.31
90	77.67	100	4.22	3.62	8.78	4.18	1.55	77.67
120	78.81	100	3.89	3.62	8.32	3.98	1.41	78.81
150	78.73	100	3.76	3.78	8.39	3.78	1.56	78.73
180	77.09	100	4.01	4.16	9.38	3.94	1.42	77.09
210	75.11	98.73	4.11	4.54	10.08	4.08	1.35	76.07
255	72.74	92.38	3.67	4.12	9.00	4.23	1.10	78.75
315	66.44	84.62	3.69	4.40	9.39	4.19	1.00	78.51
375	57.90	73.77	3.65	4.63	9.60	4.63	0.92	78.49

觸媒種類: AIMCM-48(40)			觸媒重: 0.3g		W/F _{CHO} =74.6g.h/mol			
			反應溫度: 400C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	50.22	100	11.67	10.51	15.04	2.30	10.27	50.22
30	61.23	100	7.94	5.76	15.06	2.19	7.83	61.23
60	60.49	100	7.51	6.21	15.98	2.07	7.75	60.49
90	59.02	100	7.28	6.76	16.76	2.27	7.90	59.02
120	57.69	100	7.02	7.41	17.44	2.11	8.32	57.69
150	56.23	100	6.94	8.02	18.14	2.19	8.49	56.23
180	55.00	100	6.77	8.59	18.67	2.24	8.73	55.00
210	54.35	100	6.51	8.85	19.21	2.18	8.78	54.35
255	52.63	100	6.32	8.11	21.98	2.03	8.81	52.63
315	51.04	100	5.90	9.87	22.54	1.86	8.51	51.04
375	50.43	100	5.54	10.26	23.29	1.92	8.17	50.43
435	49.53	100	5.46	10.80	24.26	1.75	7.68	49.53
495	47.21	96.10	5.21	11.22	25.12	1.72	6.95	49.13
555	46.42	92.10	4.23	11.28	25.49	1.66	6.49	50.40

3. 溶劑對催化反應的影響：

觸媒種類: AISBA-15(20)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	55.96	95.28	9.16	4.96	10.02	8.52	8.60	58.73
30	62.59	82.84	4.69	2.23	7.16	4.45	5.91	75.56
60	54.44	69.82	3.78	1.68	6.86	3.86	5.92	77.89
90	48.11	60.75	3.41	1.72	6.51	3.46	5.70	79.20
120	39.72	50.12	3.55	1.82	7.01	2.57	5.80	79.24
150	33.91	42.34	3.46	1.69	6.97	2.10	5.69	80.01
180	28.17	34.80	3.42	1.39	6.98	1.50	5.78	80.93
210	24.53	29.88	2.78	1.13	6.35	1.35	6.14	82.10

觸媒種類: AISBA-15(20)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Toluene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	42.17	100	12.67	10.30	19.66	11.98	3.23	42.17
30	64.73	100	6.53	7.33	12.69	7.15	1.58	64.73
60	62.38	93.92	5.99	8.28	12.27	5.75	1.29	66.42
90	60.67	88.03	5.52	8.47	11.22	4.85	1.01	68.93
120	58.25	85.13	5.79	9.02	11.10	4.72	0.96	68.42
150	57.89	79.44	5.10	7.62	9.52	4.07	0.81	72.88
180	54.58	73.30	5.25	6.73	9.46	3.43	0.67	74.45
210	53.79	71.45	5.35	6.22	9.29	3.30	0.71	75.29

觸媒種類: AISBA-15(20)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Hexanol			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	54.70	61.81	7.40	0	3.66	0	0.44	88.50
30	46.45	50.98	4.75	0	3.62	0	0.52	91.11
60	41.26	44.87	4.01	0	3.32	0	0.72	91.95
90	39.65	43.16	3.67	0	3.50	0	0.96	91.88
120	38.42	41.85	3.41	0	3.58	0	1.20	91.80
150	37.64	40.89	3.47	0	3.61	0	0.87	92.05
180	37.03	40.09	3.05	0	3.56	0	1.02	92.37
210	36.19	39.07	3.03	0	3.79	0	0.54	92.64

觸媒種類: AISBA-15(20)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Ethanol			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	44.22	58.62	4.37	9.55	6.32	3.42	0.91	75.43
30	40.57	49.46	2.91	8.05	3.89	1.75	1.39	82.02
60	35.84	42.68	2.69	7.18	3.59	1.49	1.09	83.96
90	31.43	37.24	2.64	6.97	3.28	1.33	1.41	84.38
120	30.10	34.79	2.32	6.07	2.96	1.14	0.99	86.52
150	28.30	33.34	2.48	6.71	3.21	1.23	1.47	84.90
180	27.25	32.02	2.46	6.31	3.28	1.21	1.63	85.10
210	25.05	29.65	2.59	6.52	3.51	1.13	1.97	84.49

觸媒種類: AIMCM-48(20)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	74.04	100	9.17	1.89	8.18	4.07	2.66	74.04
30	83.74	100	4.09	1.41	4.39	2.24	4.13	83.74
60	61.32	72.75	4.86	0.85	6.10	2.50	1.41	84.29
90	42.45	48.76	3.58	0.54	5.78	1.52	1.52	87.06
120	29.01	32.86	2.83	0.43	5.72	1.17	1.58	88.27
150	21.64	24.43	2.50	0.40	5.80	0.94	1.81	88.55
180	17.43	19.65	2.48	0.38	6.37	0	2.06	88.71
210	14.43	16.27	2.44	0.37	6.06	0	2.41	88.72

觸媒種類: AIMCM-48(20)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Toluene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	46.31	100	15.12	8.99	19.82	7.83	1.92	46.31
30	72.50	100	6.63	3.64	11.69	4.59	0.95	72.50
60	67.46	88.05	5.33	3.09	10.95	3.31	0.70	76.62
90	56.47	71.80	4.62	2.43	10.23	2.70	1.37	78.65
120	46.50	58.61	3.30	2.19	10.19	2.58	0.41	79.34
150	45.23	54.26	3.25	2.38	8.09	1.72	1.20	83.35
180	39.56	46.84	3.25	2.14	6.57	0.94	2.65	84.44
210	34.93	41.50	3.32	2.54	6.04	0.87	3.07	84.18

觸媒種類: AIMCM-48(20)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Hexanol			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	81.72	92.83	8.48	0	1.74	1.00	0.74	88.03
30	79.44	88.44	6.74	0	2.23	0.50	0.71	89.82
60	76.02	84.50	6.04	0	2.02	1.28	0.69	89.96
90	75.41	83.18	5.68	0	2.10	1.04	0.53	90.65
120	74.82	82.87	6.41	0	1.60	0.99	0.71	90.29
150	75.43	82.11	5.12	0	1.71	0.77	0.54	91.87
180	72.33	78.75	4.85	0	2.04	0.74	0.51	91.85
210	72.77	77.94	4.21	0	1.93	1.93	0.42	93.37

觸媒種類: AIMCM-48(20)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Ethanol			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	67.65	86.01	4.85	5.39	6.54	4.13	0.44	78.65
30	59.39	68.99	3.27	3.43	4.29	2.68	0.25	86.07
60	52.36	59.92	3.07	2.85	3.60	2.31	0.78	87.38
90	46.66	53.43	3.23	2.83	3.40	2.25	0.98	87.32
120	45.48	50.12	2.48	2.09	2.56	1.56	0.59	90.73
150	41.69	46.33	2.85	2.24	2.50	1.66	0.75	89.90
180	38.52	43.35	2.91	2.28	3.02	1.71	1.23	88.86
210	36.51	40.68	2.87	2.18	2.50	1.63	1.11	89.74

4. 最適化之反應：

觸媒種類: AISBA-15(20)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=74.6g.h/mol			
			反應溫度: 350C		溶劑為 Hexanol			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Hour)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
0.125	88.51	98.85	5.79	0	1.75	2.27	0.65	89.54
0.5	91.16	98.12	3.36	0	1.90	1.38	0.45	92.91
1	89.55	98.05	2.61	0	1.87	0.66	0.53	91.33
1.5	93.46	98.03	2.49	0	1.86	0.18	0.13	95.34
2	93.75	97.80	2.16	0	1.26	0.48	0.24	95.86
2.5	92.89	97.13	2.07	0	1.90	0.20	0.19	95.63
3	92.59	96.49	1.92	0	1.49	0.25	0.38	95.96
3.5	92.16	96.93	1.89	0	2.42	0.26	0.35	95.08
4.25	93.17	96.21	1.53	0	1.10	0.24	0.29	96.84
5.25	92.51	96.14	1.55	0	1.65	0.29	0.28	96.22
6.25	89.82	94.98	1.53	0	1.45	0.39	0.34	94.57
7.25	89.30	93.55	1.80	0	1.93	0.46	0.34	95.47
8.25	87.68	91.29	1.37	0	2.06	0.27	0.26	96.04
9.25	87.91	91.28	1.23	0	2.09	0.08	0.30	96.31
12.25	89.87	92.81	1.39	0	1.47	0.06	0.25	96.84
18.75	89.80	92.73	1.19	0	1.62	0.07	0.27	96.85
24.75	92.25	94.60	0.90	0	1.17	0.09	0.33	97.51
30.75	91.91	94.69	0.88	0	1.62	0.16	0.29	97.10
36.75	87.31	90.81	1.30	0	1.17	0.38	0.21	96.15
42.75	88.01	91.44	1.26	0	1.62	0.53	0.21	96.25
48.75	90.58	94.60	1.04	0	1.96	0.32	0.31	95.75
54.75	87.94	91.68	2.49	0	1.74	0.50	0.10	95.92
60.75	86.53	90.51	2.63	0	1.58	0.43	0.29	95.60
66.75	86.21	90.64	2.53	0	1.00	0.55	0.32	95.11
72.75	88.68	93.44	2.76	0	1.06	0.23	0.40	94.90
78.75	87.91	92.07	2.33	0	1.49	0.38	0.20	95.49
84.75	85.16	88.43	1.00	0	1.70	0.43	0.23	96.30
90.75	85.72	90.83	3.30	0	1.58	0.38	0.36	94.38
96.75	85.48	92.41	3.48	0	3.15	0.46	0.41	92.50

102.75	83.71	90.34	3.23	0	3.15	0.38	0.59	92.66
108.75	84.33	90.84	3.37	0	3.24	0.32	0.25	92.82
114.75	85.12	91.10	3.33	0	2.56	0.48	0.19	93.43
120.75	84.32	91.30	3.63	0	3.37	0.02	0.62	92.36
126.75	86.87	92.00	2.20	0	2.86	0.02	0.49	94.43
132.75	85.72	90.61	2.62	0	2.47	0.01	0.30	94.60

觸媒種類: AIMCM-48(20)			觸媒重: 0.3g		W/F _{CHO} =74.6g.h/mol			
			反應溫度: 350C		溶劑為 Hexanol			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Hour)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
0.125	86.49	99.06	9.95	0	1.88	0	0.86	87.31
0.5	88.13	99.07	8.06	0	2.28	0	0.70	88.96
1	87.26	99.15	9.24	0	2.03	0	0.73	88.01
1.5	89.22	99.19	7.97	0	1.59	0	0.50	89.95
2	88.60	99.19	8.09	0	1.96	0	0.63	89.32
2.5	88.32	99.16	8.17	0	2.23	0	0.53	89.06
3	90.04	99.18	6.81	0	1.94	0	0.47	90.78
3.5	87.45	99.15	9.51	0	1.99	0	0.30	88.20
4.25	87.55	99.20	9.20	0	2.04	0	0.51	88.25
5.25	87.96	99.17	9.64	0	1.55	0	0.11	88.70
6.25	97.39	99.17	9.02	0	2.24	0	0.62	88.12
7.25	90.21	99.11	6.32	0	2.04	0	0.61	91.02
8.25	87.55	99.17	9.03	0	2.11	0	0.58	88.28
9.25	90.75	99.15	5.98	0	1.96	0	0.53	91.53
12.25	90.22	99.17	6.32	0	2.20	0	0.51	90.98
18.75	88.46	99.18	8.26	0	2.07	0	0.48	89.19
24.75	89.02	99.21	8.07	0	1.78	0	0.42	89.74
30.75	91.48	99.10	5.64	0	1.73	0	0.31	92.32
36.75	91.23	99.08	5.73	0	1.98	0	0.21	92.08
42.75	89.55	99.18	7.62	0	1.69	0	0.40	90.29
48.75	90.00	99.13	7.64	0	1.43	0	0.35	90.78
54.75	91.63	99.14	5.55	0	1.59	0	0.44	92.42

60.75	91.81	99.16	5.03	0	1.90	0	0.48	92.59
66.75	92.29	99.15	4.77	0	1.70	0	0.45	93.08
72.75	92.22	99.48	5.30	0	1.57	0	0.43	92.70
78.75	91.52	99.10	5.09	0	2.13	0	0.42	92.35
84.75	91.51	99.16	5.11	0	2.22	0	0.39	92.28
90.75	91.86	99.16	5.13	0	1.83	0	0.40	92.65
96.75	91.91	99.16	5.01	0	1.94	0	0.36	92.69
102.75	91.53	99.19	5.19	0	2.04	0	0.50	92.28
108.75	91.67	99.15	5.44	0	1.70	0	0.41	92.45
114.75	90.97	99.22	6.35	0	1.58	0	0.39	91.68
120.75	90.66	99.08	6.41	0	1.59	0	0.50	91.50
126.75	90.57	99.12	6.39	0	1.84	0	0.39	91.37
132.75	91.20	99.12	6.11	0	1.43	0	0.44	92.01

5. 接觸時間對催化反應的影響：

觸媒種類: AISBA-15(20)			觸媒重: 0.3g		W/F _{CHO} =74.6g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	55.96	95.28	9.16	4.96	10.02	8.52	8.60	58.73
30	62.59	82.84	4.69	2.23	7.16	4.45	5.91	75.56
60	54.44	69.82	3.78	1.68	6.86	3.86	5.92	77.89
90	48.11	60.75	3.41	1.72	6.51	3.46	5.70	79.20
120	39.72	50.12	3.55	1.82	7.01	2.57	5.80	79.24
150	33.91	42.34	3.46	1.69	6.97	2.10	5.69	80.01
180	28.17	34.80	3.42	1.39	6.98	1.50	5.78	80.93
210	24.53	29.88	2.78	1.13	6.35	1.35	6.14	82.10

觸媒種類: AISBA-15(20)			觸媒重: 0.1g		W/FCHO=12.43g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	6.99	13.41	13.83	8.93	15.51	8.27	1.35	52.11
30	11.04	14.80	6.47	3.24	7.20	2.85	5.64	74.60
60	9.43	12.33	6.25	2.75	5.52	2.20	6.78	76.50
90	8.72	10.64	6.44	2.58	6.10	1.62	1.30	81.96
120	8.32	10.47	5.29	2.08	6.93	3.04	3.17	79.48
150	7.55	9.27	5.16	1.92	6.04	2.72	2.73	81.43
180	7.07	8.65	5.30	1.73	4.17	1.55	5.53	81.71
210	7.07	8.69	5.03	1.72	5.86	2.03	3.31	81.36

觸媒種類: AISBA-15(20)			觸媒重: 0.1g		W/FCHO=24.87g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	20.78	31.90	8.99	6.37	12.06	6.62	0.81	65.15
30	16.63	22.58	6.76	3.88	10.00	4.20	1.52	73.65
60	13.76	18.05	6.80	3.31	9.41	3.45	0.77	76.27
90	12.49	15.70	6.28	2.80	7.64	2.92	0.76	79.60
120	11.38	14.09	5.82	2.32	6.08	3.35	1.68	80.75
150	10.42	13.13	5.95	2.18	7.45	3.20	1.87	79.36
180	9.90	11.93	6.23	2.27	5.49	2.27	0.81	82.93
210	9.55	11.45	5.82	2.03	5.88	5.88	0.88	83.40

觸媒種類: AISBA-15(20)			觸媒重: 0.3g		W/FCHO=149.2g.h/mol			
			反應溫度: 300C		溶劑為 Benzene			
載流時間	Caprolactam 產率	Oxime 轉化率	產物選擇率(mol%)					
(Min)	(mol%)	(mol%)	#1	#2	#3	#4	#5	#6
7.5	31.35	100	15.52	12.68	22.36	13.06	5.02	31.35
30	54.02	100	8.85	8.22	16.63	10.04	2.24	54.02

簡歷

姓 名：張榮哲

出生地/日：台灣省台南市/1977 年 5 月 2 日

地 址：台南市永安街 70 巷 32 號

學 歷：省立台南二中

私立逢甲大學 化學工程學系

私立東海大學 應用化學研究所