

錳觸媒於低溫下之苯乙烯環氧化反應

洪睿文, 陳怡秀, 董觀宇, 萬本儒*

台灣大學化學工程系

Email: benzuwan@ntu.edu.tw

摘要

本研究為苯乙烯環氧化的催化，在液相環境下以 H_2O_2 作為氧化劑。由安全性評估得知，在常溫(25°C)下進行反應將可低於各反應物閃火點及爆炸極限，因此應用具低溫催化效應之錳離子交換之沸石為觸媒，嘗試研究苯乙烯反應生成氧化苯乙烯。研究結果顯示：(1)文獻發表之錳沸石催化反應系統有分相問題，造成反應前後實驗量測莫耳不平衡以及數據嚴重錯誤問題。本研究已藉由Aspen Plus的Decanter模擬精準判斷"相狀態"，並已設計出不分相之溶液組成。(2)已製備出三種不同含錳離子之沸石觸媒，反應測試顯示其催化活性高低依序為 $\text{Mn-Beta} > \text{Mn-Y} > \text{Mn-A}$ 。(3)碳酸氫鈉是反應關鍵之一，反應系統內如果完全不添加碳酸氫鈉將無任何轉化率，溶液中含0.15 wt % ~ 1.24 wt %的碳酸氫鈉則可使轉化率提升至56~63%，其中含0.31 wt %具有最佳轉化率。(4)檢驗反應溫度影響可知，較低溫能反其道的促使轉化率及選擇率皆顯著提升，原因可能是低溫可降低反應系統中 Na^+ 與沸石上 Mn^{2+} 活性基之離子交換，以及減少 Mn^{2+} 與碳酸氫鈉形成碳酸錳沉澱物。(5)苯乙烯與 H_2O_2 的莫爾比例會影響反應結果，在反應溫度為-5°C，1:4的比例能提升轉化率至90%以上，產率達64%。(6)比較Mn-Beta與文獻中MnO非均相觸媒及 MnSO_4 均相觸媒行苯乙烯環氧化的催化，本研究Mn-Beta之活性遠高於MnO，略高於 MnSO_4 ，並且Mn-Beta具備重複使用性。

關鍵字:

環氧化反應、分相、氧化苯乙烯、低溫、錳-沸石

國科會計畫編號：NSC 102-2622-E-002-006-CC1

一. 研究緣由與目的

氧化苯乙烯(Styrene oxide)在化學工業上是重要的中間產物，廣泛應用於有機合成、藥物製備、香料生產等等，如將氧化苯乙烯與氫氣加成製備 β -苯乙醇，可用於花香型日用香精中，也可用於食品中。 β -苯乙醇主要

化學合成方法為環氧乙烷法和氧化苯乙烯加氫法，國際市場前者占40%，後者占60%。[1]氧化苯乙烯還是合成醯酸左旋咪唑的重要中間體，左旋咪唑是四咪唑的左旋體，廣為用於抗蟲藥、驅腸蟲藥，人畜兼用，毒性低副作用小。氧化苯乙烯也是環氧樹脂的稀釋劑，用於合成特種聚合物，或是UV-吸收劑等等。在製程方面，傳統上環氧化物之合成使用過氧酸做為氧化劑、或是鹵醇法，然而過氧酸較為昂貴、危險易爆炸，其有機酸廢液對環境有相當大的影響，至於鹵醇法製程則會排放大量有毒廢水。

有鑑於傳統製程對於環境上的影響、以及經濟上的考量，近年學者們著力於研發新型觸媒。Schiff和Salen研究錯合物均相觸媒，但製程複雜難以工業化。Lane & Burgess[2]發表簡單便宜錳觸媒催化方式，由溶解少量的 MnSO_4 產生 Mn^{2+} 做為均相觸媒，並添加0.2M的碳酸氫鈉做為促進劑，反應溫度20°C即能達到90%產率，但該反應系統有觸媒無法重複使用以及 H_2O_2 用量過大(H_2O_2 : Styrene = 10:1)等兩項缺點。因此Liu[3]提出以MnO晶體的固態觸媒，以原生 Mn^{2+} 於晶體上的形式行催化反應，相關產率高達92%。並且文獻指出其重複使用5次後仍能保持活性。除此之外，分子篩為典型的固體酸催化劑材料。Xia[4]等人首次使用Mn金屬擔載上不同沸石結構的擔體(ZSM-5、Beta、A、Y)， H_2O_2 做為氧化劑，號稱產率達95%以上。

工業環安是一項重要的程序評估議題，反應物質爆炸極限是安全重要指標，本研究已估計出各反應物及產物爆炸溫度落在27~140°C範圍，如Table 1所示，因此選擇室溫及低於室溫之錳觸媒反應系統進行相關研究。但由於檢驗文獻Mn-zeolite催化活性及嘗試再現結果之初，發現反應前後莫耳數無法平衡而且有大比例誤差問題，必須設計實驗探討誤差來源。相關莫耳不平衡的因素找到後，發現文獻數據有明顯錯誤，因此經修正及改良相關實驗系統後，本研究繼續收集Mn-zeolite對苯乙烯環氧化催化反應之影響。其變因嘗試分為六點作探討：(1)反應溫度的影響 (2)反應配方對於活性的影響 (3)不同

沸石，A、Y、Beta結構，對催化活性之影響(4)不同錳含量的Mn-Beta對於催化活性(5)三種錳觸媒Mn-Beta、MnO、Mn²⁺的產率差異(6) Mn-Beta的回收活性測試。

Table 1: 反應純物質之爆炸極限溫度評估

化合物	爆炸極限	爆炸極限溫度範圍
DMF	2.2 ~ 15.2%	49 ~ 91°C
Styrene	0.9 ~ 6.8%	27 ~ 66°C
Styrene oxide	1.1 ~ 22%	63 ~ 140°C
Benzaldehyde	1.4 ~ 8.5%	63 ~ 101°C
Phenylacetaldehyde	Not available	Not available.

二. 實驗方法

2.1 錳-沸石的製備流程

使用市售 Na-Y zeolite、NH₄-Beta zeolite、Na-A zeolite 作為擔體。將各沸石於4小時升溫至550°C 煅燒16小時。製備Mn-zeolite觸媒程序，先以適量硫酸錳粉末配250ml 0.05M錳離子水溶液，升溫至90°C，以沸石:溶液=1:80的比例加入煅燒後的沸石，離子交換9小時。結束後後抽氣過濾，並以去離子水沖洗(沸石:水=1:200)濾餅以去除殘餘離子。熱風烘箱中隔夜乾燥(120°C)後收集。

2.2 錳-沸石之鑑定

本研究分析晶體結構使用X-光粉末繞射儀(型號為Rigaku-UltimaIV)，掃描角度2θ=5°~50°，使用CuKα(λ=1.54Å)，工作電壓為40kV、電流為40mA。測量比表面積使用比表面積分析儀(型號Micromeritics, ASAP 2010)，量測前在100°C以真空抽氣約12小時。測定元素含量則使用感應耦合電漿質譜分析儀(型號Perkin Elmer, SCIEX ELAN 5000)。測定觸媒顆粒表面元素比例與錳價態則使用化學分析影像能譜儀(型號 VG Scientific ESCALAB 250. XR5 Monochromated X-ray Gun),最大能量為15kV,200W,beam size 650~120um之鋁靶。

2.3 錳-沸石之活性測試

反應器如**Figure 1**所示，先將4mmol的Styrene溶於4ml的DMF中，再加入50mg 錳-沸石，反應器外接恆溫水槽，攪拌10min後靜置。配置氧化劑12mmol H₂O₂ + 0.2mmol NaHCO₃粉末，使用滴管將氧化劑在10分鐘內完全滴入反應器，反應時間為4hr。反應結束後，將溶液抽取至離心管內轉速1750rpm離心30分鐘，之後抽取上層澄清液注入GC分析。分析使用中國層析3000型氣相層析儀分析，使用火焰離子偵測器。其內使用(30 m,0.32mm,0.25um) Agilent HP-5 毛細管管柱以分析，經過除水、除氧(OMI-2)的高純度N₂為攜帶氣體。注射口溫度為220°C、FID溫度為200°C，點火後暖機30~60min。

升溫程序50~200°C，10°C/min升溫速率。DMF溶劑為內標物，計算出反應物及各產物的濃度。

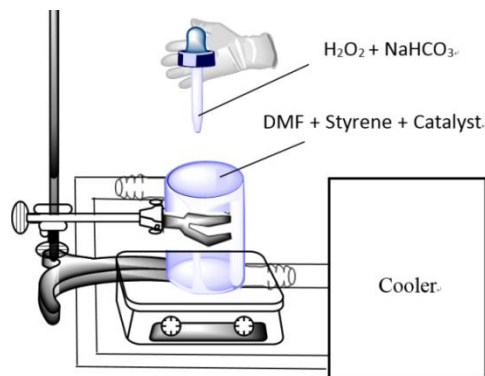


Figure 1: 冷卻反應器示意圖

計算出轉化率及選擇率，定義如下：

苯乙烯轉化率=(反應前後苯乙烯莫耳變化量/ 苯乙烯初始莫耳數)*100%

產率=(各反應生成物相對應於苯乙烯之莫耳數/ 苯乙烯初始莫耳濃度)*100%

2.4 錳-沸石之回收測試

將反應離心後的觸媒溶液，注射分析後取出上層液體，加入4ml的去離子水，放置超音波震盪器均勻混合5分鐘後，再次離心20分鐘分離液體與觸媒。離心後的觸媒溶液取出上層液體保留下層觸媒，並加入4ml的DMF，重複上述步驟。去除離心後的上層溶液後，加入下一次反應所需的DMF量，均勻混合後到入反應器內，此程序不停的重複，直到觸媒失活為止。

三. 結果與討論

3.1 反應前後莫耳不平衡之探討

本研究首先嘗試再現文獻高產率結果，測試觸媒為Mn-Y、Mn-A、Mn-Beta[4]。如**Table 2**所示，發現有嚴重莫耳不平衡之問題，反應後的所有產物總莫耳數甚小於反應前的苯乙烯莫耳數。

Table 2: Mn-zeolite反應前後莫耳數差異

使用觸媒	初始苯乙烯 莫耳數	反應後所有產物總和 莫耳數
Mn-Y	4.4mmol	2.3mmol
Mn-A	4.4mmol	2.8mmol
Mn-Beta	4.4mmol	2.7mmol

操作條件: 4ml DMF、4.4mmol 苯乙烯、12mmol雙氧水、0.2M碳酸氫鈉4ml、0.1g 觸媒、反應溫度25°C、時間4小時

3.1.1 反應溶液之分相現象

由實驗觀察反應結果，離心後之反應液上層具有非常薄

的一層有機液體，與下層水溶液不互溶，因此有可能造成分析誤差。本研究使用Aspen的Decanter液液分相模型去模擬溶液系統(如 **Figure 2** 所示)是否有分相問題？發現文獻[3, 4]之反應系統，在反應之前就已有分相問題。如 **Table 3**、**Table 4**、**Table 5**所示，除了 Mn^{2+} 文獻無分相以外， MnO 與 Mn -zeolite文獻各分相的溶液上層液之總量都低但苯乙烯佔高比例，因此抽取分析時極易僅採集到下層液，進而低估苯乙烯的濃度，並高估轉化率而造成極大誤差。為了解決分相問題，必須改變溶液組成(例如減少水的比例)。本研究將Qi文獻[4]的溶液組成減少約4ml的水，Aspen Decanter液液分相模型檢驗結果，如**Table 6**所示，上層液確實已經無任何物質，已能完全排除分相狀態。由反應測試及GC分析顯示，莫耳數平衡誤差已由約40%下降至6%。

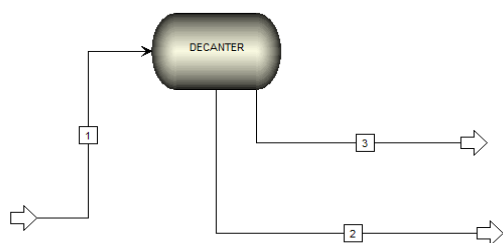


Figure 2: Aspen decanter分相模擬圖 (熱力學方法: NRTL)

Table 3: L&B Mn^{2+} [5]分相評估數據 (kg/hr)

化合物	1.進料	2.上層液	3.下層液
H ₂ O	7466.22	7466.22	0
H ₂ O ₂	1348.38	1348.38	0
DMF	5709.31	5709.31	0
Styrene	374.94	374.94	0
Total	14898.8	14898.8	0

Table 4: Qi & Liu MnO [3]分相評估數據 (kg/hr)

化合物	1.進料	2.上層液	3.下層液
H ₂ O	23.714	0.010	23.705
H ₂ O ₂	2.449	0.008	2.441
DMF	16.992	0.270	16.722
Styrene	1.875	1.008	0.867
Total	45.030	1.296	43.734

Table 5: Qi & Xia Mn -zeolite[4]分相評估數據 (kg/hr)

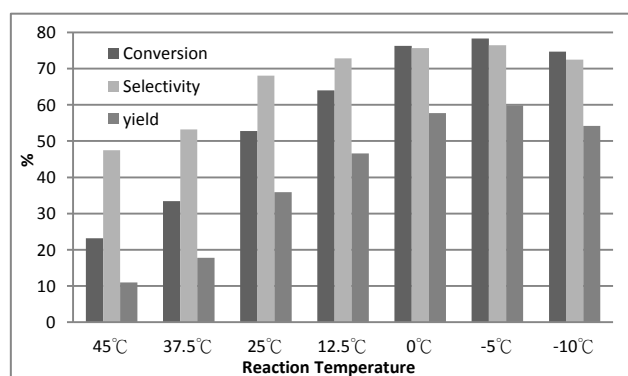
化合物	1.進料	2.上層液	3.下層液
H ₂ O	17.829	0.009	17.820
H ₂ O ₂	1.469	0.006	1.464
DMF	13.594	0.244	13.349
Styrene	1.500	0.850	0.650
Total	34.391	1.110	33.282

Table 6: 減 4ml 水後 Qi & Xia[4]分相評估數據 (kg/hr)

化合物	1.進料	2.上層液	3.下層液
H ₂ O	2.730	2.730	0
H ₂ O ₂	1.470	1.470	0
DMF	13.644	13.644	0
Styrene	1.500	1.500	0
Total	19.344	19.344	0

3.2 反應溫度對於活性之影響

Figure 3 顯示高溫的情況下，轉化率及選擇率皆隨著降低反應溫度而上升，到了-5℃可達活性最高點，如繼續降低溫度產率則開始下降。隨溫度下降而反應活性增加的現象，應已違反反應動力學。推測原因為高溫反應下，溶液中 $NaHCO_3$ 的 Na 離子將會離子交換取代 Mn -Beta的 Mn^{2+} 離子，並與溶液中 CO_3^{2-} 形成難溶於水的 $MnCO_3$ ($K_{sp}=2.24 \times 10^{-11}$) 造成失活。XRD分析反應後收集之觸媒固體，如 **Figure 4** 所示，確實有($2\theta=32^\circ$) $MnCO_3$ 晶體波峰訊號，其強度隨著反應溫度下降而下降，到-5℃時已無明顯訊號。ICP分析剩餘溶液元素含量，**Table 8**的數據顯示，-5℃反應後的溶液含有較高的 Na 濃度以及較低的 Mn 濃度。因此証實低溫較能保留觸媒上的 Mn 活性位置，而不被 Na^+ 離子交換至溶液中。



操作條件: 4ml DMF、4mmol Styrene、12mmol H₂O₂、1.28wt% NaHCO₃、0.1g Mn-Beta

Figure 3: 溫度變化之活性影響

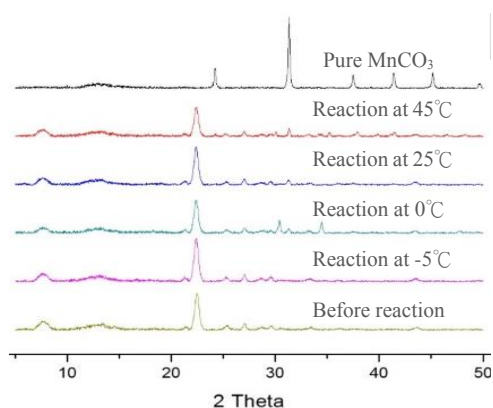


Figure 4: 反應後之Mn-Beta觸媒XRD分析

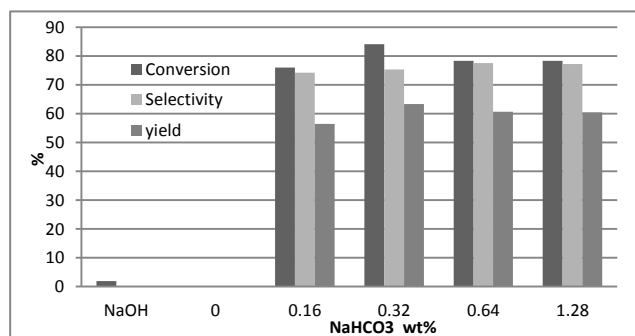
Table 8: 不同溫度下剩餘液體 ICP 數據

溫度	元素濃度 (ppm)	
	Mn	Na
25°C	45.23	655.2
12.5°C	47.37	645.4
0°C	41.23	638.2
-5°C	28.38	702.4

3.3 反應配方對於活性之影響

3.3.1 NaHCO₃濃度的影響

由Figure 5 所示，無添加NaHCO₃時無任何反應進行。隨著NaHCO₃濃度至0.32 wt %時，產率有著最大值64%，如繼續提升NaHCO₃濃度，反應活性將開始下降。文獻認為NaHCO₃為環氧化反應的主要架構 [2]，缺少NaHCO₃將無法啟始環氧化反應。此外，改以等莫耳數NaOH添加，將無活性顯示，再次證明了HCO₃⁻對於環氧化的重要性。

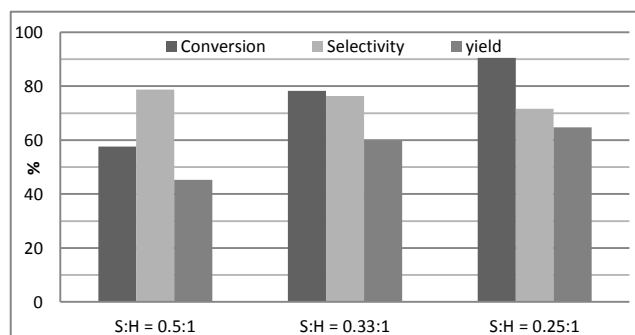


操作條件: 4ml DMF、4mmol 苯乙烯、12mmol 雙氧水、0.1g Mn-Beta、反應溫度-5°C 註: NaOH 使用0.0255g

Figure 5: NaHCO₃重量百分率和NaOH之活性比較

3.3.2 Styrene / H₂O₂ 比例的影響

探討氧化劑的使用量最適化，由Figure 6 可知隨著苯乙烯量的減少，轉化率可有效的提升至90%附近，但選擇率會有緩慢遞減的趨勢。



操作條件: 4ml DMF、12mmol H₂O₂、1.28wt% NaHCO₃、0.1g Mn-Beta、反應溫度-5°C

Figure 6: Styrene : H₂O₂比例變化之活性影響

3.4 沸石擔體種類對於活性之影響

3.4.1 BET鑑定

Mn沸石之比表面積、微孔洞內之面積、及顆粒外表面積列於Table 9所示，經由t-plot模擬可得知Micropore area，與BET surface area相減可得到的External area。

Table 9: Mn 沸石的 BET、t-plot 量測結果

Sample	S _{BET} (m ² /g)	Micropore area (m ² /g)	External area (m ² /g)
Mn-A	437.76	393.49	44.27
Mn-Y	633.53	592.98	40.54
Mn-Beta	524.28	344.08	180.20

3.4.2 ESCA鑑定

本研究各含錳沸石表面元素濃度列於Table 10，對照比較Table 11 所列各沸石整體元素的結果，沸石表面 Al/Si、Mn/Si 與整體ICP結果類似，內外活性位置差異不大。

Table 10: Mn-zeolite的ESCA元素分析數據

Sample	Al/Si	Mn/Si
Mn-A	0.975	0.937
Mn-Y	0.359	0.247
Mn-Beta	0.080	0.044

3.4.3 ICP鑑定

由此儀器得知各沸石整體所含有的元素濃度，由Table 11 所列。由錳鋁比可得知整體離子交換的程度，三種錳離子交換的程度依序為Mn-A > Mn-Y > Mn-Beta。

Table 11: Mn-zeolite 的 ICP 元素分析數據

Sample	Mn	Al/Si	Mn/Si	Mn/Al
Mn-A	11.67%	1.02	0.855	0.41
Mn-Y	5.50%	0.40	0.280	0.34
Mn-Beta	1.23%	0.08	0.035	0.22

註1: 各元素為wt%表示 註2: Al/Si、Mn/Si為weight ratio Mn/Al為molar ratio

3.4.4 Na-Y、Na-A、NH₄-Beta測試結果

Figure 7 所示，無添加觸媒下產率不到1%，當添加Mn-zeolite催化反應，活性高低依序是 Mn-Beta > Mn-Y > Mn-A，綜合上述儀器鑑定的結果，歸納原因如下 (1) 沸石孔洞大小及比表面積影響，苯乙烯的分子大小約在5.55~8.29 Å，可自由進出Beta、Y沸石，但A沸石無法。再由Table 9可知，A沸石的外表面積只占整體的約10%，反應的接觸面積會影響苯乙烯氧化的速率，因此Mn-A活性為三種觸媒中最低。除此之外，Beta沸石的外表面

積為A沸石、Y沸石的4.5倍，推測外表面積將會影響整體反應速率。(2) 觸媒錳含量之影響，由ICP鑑定錳元素含量高低依序為Mn-A(11.7%) > Mn-Y(5.5%) > Mn-Beta(1.2%)，推測高錳含量將會造成後端副反應的產生。藉由控制相同的沸石擔體不同的Mn擔載量，結果分別得到0.95%、1.24%、1.39%的Mn含量的Beta觸媒，活性由Figure 8得知，降低Mn含量使轉化率與選擇率皆上升，副產物減緩生成的趨勢。其原因認為環氧化為放熱反應，密集的活性位置會使得局部放熱累積，將造成反應溫度上升、活性的下降，與之前章節溫度變因結果符合。

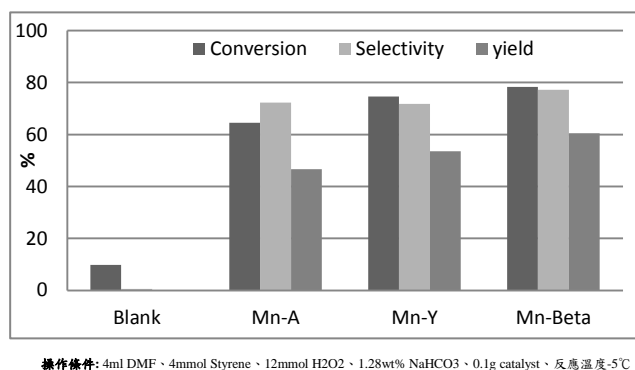


Figure 7: 不同沸石結構之活性影響

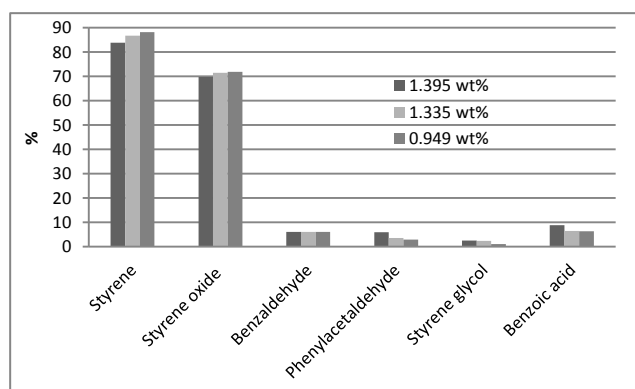


Figure 8: Mn-Beta錳含量對於反應物與生成物之影響

3.5 不同二價型態錳濃度對於活性之影響

Figure 9、Figure 10 所示，除了Mn²⁺前兩組低濃度數據

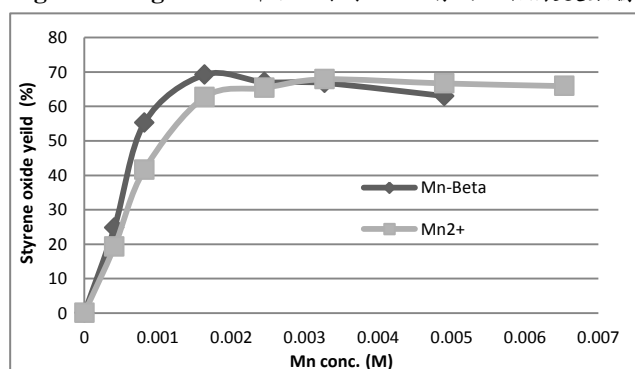


Figure 9: Mn-Beta與Mn²⁺於不同錳濃度下的活性比較

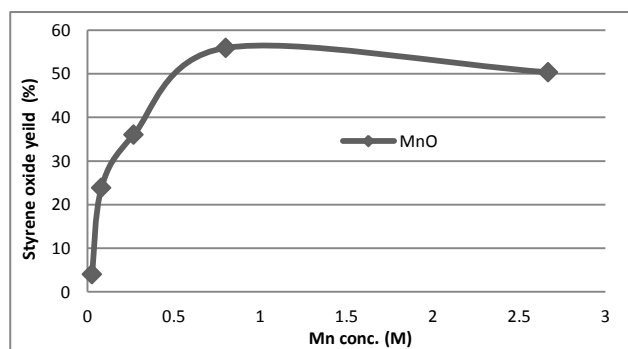


Figure 10: MnO 於不同錳濃度下的活性比較

有較大誤差情形，做兩次取平均之外，其餘數據皆為一次的數據，由Table 12 整理，比較最佳產率活性大小依序是Mn-Beta > Mn²⁺ > MnO，Mn-Beta所需的錳濃度最低卻有最佳的活性。Mn-Beta錳濃度遠小於MnO，原因推測為比表面積的巨幅差異，接觸面積影響反應速率，因此固體觸媒活性Mn-Beta明顯優於MnO。

Table 12: 活性最佳錳濃度觸媒 & 最佳產率 & BET 數據

觸媒	最佳產率(%)	活性最佳錳濃度 (M)	比表面積(m ² /g)
Mn ²⁺	67.89	0.0032	X
Mn-Beta	69.19	0.0016	524.28
MnO	55.93	0.8004	0.5274

操作條件: 4ml DMF、3mmol Styrene、12mmol H₂O₂、0.32% NaHCO₃、(0.01M)Mn-Beta、MnO、Mn²⁺、溫度-5℃、時間4小時

3.6 Mn-beta觸媒重複再生測試

Figure 11可看出，前三次氧化苯乙烯產率可維持在58% ~ 65%左右，第四次明顯看出剩餘觸媒已經失活。為了驗證失活的原因，將剩餘觸媒固體撈出，以90 ~ 100℃將溶劑加熱蒸發，將剩餘觸媒固體送測ICP做元素鑑定，由Table 13數據可清楚得知，四次反應後的觸媒Mn含量減少了94.5%，證明了反應與回收程序會使得大部分的錳活性位置脫離沸石結構，造成了失活現象的主因。

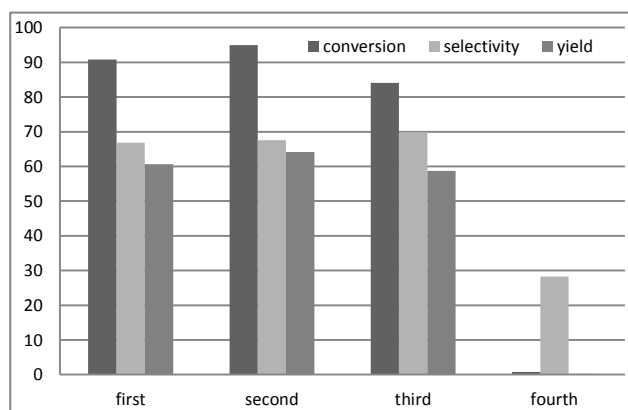


Figure 15: Mn-Beta回收使用測試

Table 13: Mn-Beta 回收使用剩餘固體之 ICP 測試

觸媒固體 元素分析	濃度(wt%)		
	Mn	Si	Al
第一次反應前	0.949	38.55	3.96
第四次反應後	0.052	28.54	2.04

四. 總結

1. 由文獻發表之錳沸石催化反應系統有分相問題，造成反應前後實驗量測莫耳不平衡以及數據嚴重誤差問題。本研究已藉由 Aspen Plus 的 Decanter 模擬精準判斷"相狀態"，並設計出不分相之溶液組成。另外已建立完整之分析系統，最後莫耳不平衡誤差已可降低至 6% 以內。
2. 檢驗反應溫度影響可知，較低溫能反其道的促使轉化率及選擇率皆顯著提升，高溫下會使得反應系統中 Na^+ 與沸石上 Mn^{2+} 活性基之離子交換， Mn^{2+} 與溶液中 CO_3^{2-} 形成 MnCO_3 沉澱物失活。XRD 鑑定反應後觸媒發現 MnCO_3 生成量會隨著反應溫度降低而減少，ICP 鑑定剩餘液體發現 -5°C 反應相較於高溫反應，具有高 Na 含量、低 Mn 含量的現象，証實低溫較能保留觸媒上的 Mn 活性位置不被 Na^+ 再次離子交換。
3. 在溶液配方最適化發現，不添加碳酸氫鈉無任何轉化率，溶液中含 0.32wt% 具有最佳轉化率。此外苯乙烯與 H_2O_2 的莫耳比例會影響反應結果，在反應溫度為 -5°C ，0.25:1 的比例能提升轉化率至 90% 以上。
4. 已製備三種不同含錳離子之沸石觸媒，反應顯示催化活性高低依序為 Mn-Beta > Mn-Y > Mn-A。其原因推測為沸石孔洞大小及比表面積影響以及觸媒錳含量之影響。藉由控制相同 Beta 沸石擔體於不同錳含量的反應活性依序為 0.95% > 1.23% > 1.40%，高錳含量造成局部放熱累積，使得反應溫度上升，導致轉化率、選擇率下降。
5. 比較 Mn-Beta 與文獻中 MnO 非均相觸媒及 MnSO_4 均相觸媒行苯乙烯環氧化的催化，本研究 Mn-Beta 之活性遠高於 MnO，略高於 MnSO_4 。Mn-Beta 最佳產率為 71.3%，並且具備重複使用性。

五. 參考文獻

- [1] 卢健, 卢少明, 马集锋, "苯乙烯的現狀与發展前景," 广东化工, p. 123~124, 2012.
- [2] B. S. Lane, M. Vogt, V. J. DeRose, and K. Burgess, "Manganese-catalyzed epoxidations of alkenes in bicarbonate solutions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp.

11946-11954, Oct 2002.

- [3] B. Qi, L. L. Lou, K. Yu, W. Y. Bian, and S. X. Liu, "Selective epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide over efficient and recyclable manganese oxides," *Catalysis Communications*, vol. 15, pp. 52-55, Nov 2011.
- [4] B. Qi, X. H. Lu, D. Zhou, Q. H. Xia, Z. R. Tang, S. Y. Fang, *et al.*, "Catalytic epoxidation of alkenes with 30% H_2O_2 over Mn^{2+} -exchanged zeolites," *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, vol. 322, pp. 73-79, May 2010.
- [5] B. S. Lane and K. Burgess, "A cheap, catalytic, scalable, and environmentally benign method for alkene epoxidations," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, pp. 2933-2934, Mar 2001.