

私立東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：劉佳霖

綠色 PU 製程工業化研究

Research on industrializing the production
of green PU

研究生：劉瑞旺 撰

中華民國:107 年 6 月 5 日

碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程研究所 劉瑞旺 君所提供之論文

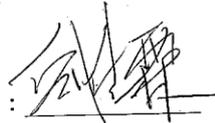
綠色 PU 製程工業化研究

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程與材料工程研究所所長

指導教授：



日期：107年6月5日

碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程與材料工程研究所 劉瑞旺 君所提供之論文

綠色PU製程工業化研究

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

江以明
劉世傑
李恩名

指導教授：

劉世傑

中華民國107年6月5日

誌謝

一份論文的完成，重來就不是一件簡單的事情，從一開始的文獻收集，經過實驗驗證，做完成果分析，到最後的論文寫作，並不是只告一己之力可以完成的事。首先感謝恩師汪上曉教授、劉佳霖教授，多年以來每天的循循善誘、孜孜不倦的教誨，還記的每次跟汪老師開會時，他總是一再提醒我：「discipline!」，而老師的提醒有如暮鼓晨鐘，對於二位老師訓示念茲在茲，吾等將銘記於心。

此外，特別感謝李恩各博士、楊健和博士，已一個過來人的身份，讓我在這條晦暗不明研究的路上，您就像是一盞不滅的明燈，讓我在研究路上不至於跌跌撞撞，另外，感謝陳幹南教授，您在專業知識以及實驗研究上，從旁給予的協助，在這學生送上一句：「謝謝老師，您辛苦了」。

而這本論文上，除了記錄的實驗研究、專業知識外，更是我研究所生活的一個縮影，可以看實驗室點點滴滴的一個佐證，感謝汪'Lab 以及 206'Lab 裡的所有同甘共苦同學們，感謝政賢學長、秉霖學長、立學學長、善緣學長、育儒學長和筱靜學姊、孟玲學姊，分享你們的實驗經驗以及專業知識，感謝同學子純、Nipon、宣華、冠學，實驗過程中的協助以及包容我在實驗室種種惡習，感謝建融學弟、正笙學弟、建志學弟、育偉學弟、廷睿學弟、哲宇學弟、俊諺學弟、煜涵學妹、景鴻學弟、德威學弟、志仁學弟，謝謝你們為這枯燥乏味的研究生活填上滿滿的笑聲，健康、國寶、宗鑫、Alex，雖然相處時間短暫，還是要謝謝你一路上的扶持與陪伴，感謝上述全部實驗室的同儕們，以及很多很多默默幫助我的實驗室的相關人員們，一路上有歡笑、有淚水，讓我在研究生活感受到溫暖，最後送上一句：「謝謝有你，有你真好」。

最後，還有兩個對我意義非凡的人要感謝，就是我親愛的父親和母親，謝謝你們多年來含辛茹苦的扶養，不惜一切的栽培，不求回報的照顧，以及一路來謝謝包容我自私與任性，完成我的碩士學歷，同時也感謝我的兄弟姐妹們，謝謝你們的一路以來的支持與鼓勵。

以上，對於一路以來曾幫助過我、關心過我、支持過我與鼓勵過我的各位朋友及家人，本人謹將此論文獻與你們，願與大家共享榮耀，也祝福各位在未來的日子裡，事事順心、平安喜樂。

劉瑞旺 謹記

中華民國 107 年 6 月 5 日

摘要

五元環碳酸酯可以合成聚氨酯、聚碳酸酯、丙烯酸樹脂和膠粘劑聚酯等產品，為許多高分子材料的中端產物或聚合物單體，衍生相關化學品廣泛應用於日常生活中。傳統製程利用光氣、異氰酸酯合成五元環碳酸酯，對於環境影響較大。本研究採用對於環境友善的方式進行合成，以環氧乙烷官能基團與二氧化碳進行環加成反應形成五元環碳酸酯。然而，環氧乙烷官能基團與二氧化碳的反應性不高，且反應過程需要冗長的反應時間、極端的反應條件以及特殊的觸媒。本研究藉由改變反應槽中氣、液兩相反應物的流動性質，以此設計出以簡單鹽類觸媒在常壓狀態下具備高轉化率，且有利於工業化生產的工業製程。此外，以原料的體積、二氧化碳的體積流率，以及攪拌機轉數，計算反應槽中氣、液兩相反應物的氣泡尺寸和質傳係數。在製程放大的過程中，藉由相同的氣泡尺寸和質傳係數，推論放大後的製程操作參數，例如：反應物體積、二氧化碳進料量，以及反應槽的攪拌轉數，達到製程工業化的目的。

關鍵字：五元環狀碳酸酯(Bis-(cyclic carbonate), BCC)、二氧化碳(Carbon dioxide, CO₂)、環加成反應(Cycloaddition)、氣泡尺寸(Bubble size)、質傳係數(Mass transfer coefficient)

Abstract

Bis-(cyclic carbonate) can be used for synthesizing into various products, such as: polyurethane, polycarbonate, acrylic, as well as adhesive polyester. Hence, it is the intermediate or monomers of numerous polymeric materials where such chemical products are available in daily lives application. Conventional synthesis of bis-(cyclic carbonate) using phosgene and isocyanate poses the significant impact on the environment. In this study, an environmental friendly approach is chosen, whereby bis-(cyclic carbonate) is produced through the cycloaddition reaction between ethylene oxide functional group and carbon dioxide. However, the two reactants are not highly reactive; thereby the reaction requires long period with the extreme reaction condition where the specialized catalyst was applied. By changing the flow properties of two-phase reactants (gas and fluid) in the reaction tank, this study aims to design an industrial process that has a high conversion rate under atmospheric pressure using simple salt catalyst, which is favorable to the industrialized production. Besides, the bubble size and the mass transfer coefficient of gas and fluid reactants inside the reaction tank are calculated from the volume of raw materials, the volumetric flow rate of carbon dioxide, and the revolution of the mixer. The bubble size and the mass transfer coefficient are utilized to infer the process operating parameters; such as: volume of reactants, feed rate of carbon dioxide, and the agitation rate of the reaction tank when scaling up the synthesis reaction into a pilot-scale reactor. This will be useful to pave the way for industrializing the laboratory experiments to a manufacturing process.

Keywords: Bis-(cyclic carbonate); Carbon dioxide; Cycloaddition; Bubble size; Mass transfer coefficient.

目錄

摘要.....	I
Abstract	II
目錄.....	III
圖目錄.....	VI
表目錄.....	IX
第一章、緒論.....	- 1 -
1.1 前言.....	- 1 -
1.2 研究目的及背景.....	- 3 -
1.3 各章編排.....	- 4 -
第二章、文獻回顧.....	- 5 -
2.1.五元環狀碳酸酯反應的原理.....	- 5 -
2.1.1 五元環狀碳酸酯反應的原理.....	- 5 -
2.1.2 五元環狀碳酸酯反應最佳化.....	- 7 -
2.1.2.1 反應溫度與產率關係.....	- 7 -
2.1.2.2 催化劑種類與產率關係.....	- 8 -
2.2 二氧化碳與環氧官能基的觸媒催化反應.....	- 12 -
2.2.1 金屬配位化合物催化.....	- 13 -
2.2.2 離子液體催化.....	- 18 -
2.2.3 非均相催化.....	- 23 -
2.2.4 其他催化.....	- 26 -
2.3 製程工業化.....	- 27 -

2.3.1 質傳係數(k_{La}).....	- 29 -
2.4.2 機械攪拌.....	- 32 -
2.4.3 氣泡尺寸(Bubble size).....	- 35 -
第三章、實驗方法.....	- 37 -
3.1 實驗藥品.....	- 37 -
3.2 實驗器材.....	- 38 -
3.3 實驗步驟.....	- 39 -
3.3.1 Dyno Chem 反應物流動模擬參數計算.....	- 40 -
3.3.2 五元環狀碳酸酯的製備.....	- 41 -
3.3.2.1 小型反應槽玻璃製反應槽製備五元環狀碳酸酯.....	- 41 -
3.3.2.2 大型反應槽金屬製高壓反應槽製備五元環狀碳酸酯.....	- 43 -
3.3.3 五元環狀碳酸酯純化與產率及轉化率計算.....	- 45 -
3.3.3.1 五元環狀碳酸酯純化.....	- 45 -
3.3.3.2 五元環狀碳酸酯產率計算.....	- 46 -
3.3.3.3 環氧樹脂的轉化率計算.....	- 47 -
3.3.3.4 環氧官能基數的表示.....	- 48 -
3.4 五元環狀碳酸酯反應的儀器分析.....	- 49 -
3.4.1 五元環狀碳酸酯紅外線光譜儀(FTIR)官能基分析.....	- 49 -
3.4.2 五元環狀碳酸酯核磁共振儀(NMR)官能基分析.....	- 51 -
第四章、結果與討論.....	- 54 -
4.1 五元環狀碳酸酯的製備反應的反應條件選擇.....	- 54 -
4.1.1 五元環狀碳酸酯的製備反應的反應溫度選擇.....	- 54 -
4.1.2 五元環狀碳酸酯的製備反應的反應觸媒選擇.....	- 55 -

4.2 五元環狀碳酸酯反應轉化率計算.....	- 57 -
4.3 Dyno Chem 反應物流動模擬參數計算.....	- 58 -
4.3.1 攪拌機轉數對氣泡尺寸、質傳係數等各項流體數值的影響.....	- 58 -
4.3.2 混合原料的體積對氣泡尺寸、質傳係數等各項流體數值的影響.....	- 60 -
4.3.3 二氧化碳進料的體積流率對氣泡尺寸、質傳係數等各項流體數值的影響.....	- 62 -
4.4 氣泡尺寸、質傳係數對反應的影響.....	- 64 -
4.4.1 反應槽差異對氣泡尺寸、質傳係數的影響	- 64 -
4.4.2 五元環狀碳酸酯製程反應條件最佳化	- 68 -
第五章、結論.....	- 70 -
參考文獻	- 71 -

圖目錄	頁次
圖 1-1 光氣各式高分子示意合成圖[2]	- 2 -
圖 1-2 二氧化碳和各種單體反應成聚合物[3]	- 2 -
圖 1-3 聚碳酸酯衍生化學品[5]	- 3 -
圖 2-1 以溴化鋰催化劑合成環狀碳	- 5 -
圖 2-2 環狀碳酸酯的反應途徑圖	- 6 -
圖 2-3 KIHARA 和 ENDO 的環狀碳酸酯的反應	- 8 -
圖 2-4 反應溫度與時間產率關係圖	- 10 -
圖 2-5 親核性負離子與時間產率關係圖	- 10 -
圖 2-6 路易斯酸性正離子與時間產率關係圖	- 11 -
圖 2-7 4-對甲基卟啉鎳(CHROMIUM(III) TETRA-P-TOLYL PORPHYRINATO) [11]	- 13 -
圖 2-8 KRUPER 和 DELLAR 推測可能之環狀碳酸酯的反應途徑圖[11]	- 13 -
圖 2-9 SALEN Cr 催化劑[13]	- 14 -
圖 2-10 PADDOCK 和 NGUYEN 推測可能之環狀碳酸酯的反應途徑圖[13]	- 14 -
圖 2-11 LU、LIANG 推測可能之環狀碳酸酯的反應途徑圖[15]	- 15 -
圖 2-12 KIM 和 BAE 證實之環狀碳酸酯的反應途徑圖[17]	- 16 -
圖 2-13 溴化三苯基膦鎳與溴化四丁銨催化反應[20]	- 16 -
圖 2-14 丁基吡啶鎘四氟硼酸	- 19 -
圖 2-15 丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸	- 19 -
圖 2-16 以[BMIM]PF ₆ 離子液體催化合成環狀碳酸酯	- 19 -
圖 2-17 溴化四丁銨(TETRABUTYLAMMONIUM BROMIDE, TBAB)	- 20 -
圖 2-18 以[NBU ₄]BR 離子液體催化合成環狀碳酸酯	- 20 -
圖 2-19 CALO'等人提出之環狀碳酸酯的反應途徑圖[26]	- 21 -
圖 2-20 以超臨界二氧化碳合成環狀碳酸酯	- 21 -
圖 2-21 以複合式的催化劑合成環狀碳酸酯[5]	- 22 -

圖 2-22 SUN 等人提出之環狀碳酸酯的反應途徑圖	- 22 -
圖 2-23 YAMAGUCHI 等人提出鎂鋁複合氧化物催化劑反應途徑[28]	- 23 -
圖 2-24 SALEN CR 配位化合物非均相催化劑	- 24 -
圖 2-25 1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷離子液體非均相催化劑[31]	- 25 -
圖 2-26 HAJIPOUR 等人提出鎂鋁複合氧化物催化劑反應途徑[31]	- 25 -
圖 2-27 HONGZHOU 等人提出電催化有機合成環狀碳酸酯[32]	- 26 -
圖 2-28 GAS-LIQUID MIXING 模型反應槽模型設計	- 28 -
圖 2-29 GAS-LIQUID MIXING 模型反應槽模型運算	- 28 -
圖 2-30 氣、液相分散圖	- 29 -
圖 2-31 氣體吸收雙膜理論圖解	- 30 -
圖 2-32 氣、液相攪拌分散圖	- 33 -
圖 2-33 RUSHTON 圓盤渦輪機的典型氣體流動模式	- 35 -
圖 3-1 實驗流程圖	- 39 -
圖 3-2 小型反應槽 DYNO CHEM 模型	- 40 -
圖 3-3 大型反應槽 DYNO CHEM 模型	- 40 -
圖 3-4 小型 BCC 合成反應儀器設備備示圖	- 42 -
圖 3-5 小型 BCC 合成反應設備圖	- 42 -
圖 3-6 大型 BCC 合成反應儀器設備示意圖	- 44 -
圖 3-8 五元環狀碳酸酯與雙酚 A 二縮水甘油醚 FT-IR 光譜	- 50 -
圖 3-9 雙酚 A 二縮水甘油醚 ¹ H-NMR 光譜分析圖	- 52 -
圖 3-10 五元環狀碳酸酯 ¹ H-NMR 光譜分析圖	- 53 -
圖 4-1 攪拌與質傳係數(K _{LA})關係圖	- 58 -
圖 4-2 所示攪拌與氣泡尺寸關係圖	- 59 -
圖 4-3 所示攪拌提升狀態下質傳係數(K _{LA})與氣泡尺寸關係圖	- 59 -
圖 4-5 反應物之體積與氣泡尺寸關係圖	- 61 -

圖 4-6 所示反應物之體積增加狀態下質傳係數(K_{LA})與氣泡尺寸關係圖	- 61 -
圖 4-7 氣體流量與質傳係數(K_{LA})關係圖	- 62 -
圖 4-8 氣體流量與氣泡尺寸關係圖	- 63 -
圖 4-9 所示氣體流量增加狀態下質傳係數與氣泡尺寸關係圖	- 63 -
圖 4-10 小型反應槽的氣泡尺寸、質傳係數(K_{LA})分布圖	- 64 -
圖 4-11 大型反應槽的氣泡尺寸、質傳係數(K_{LA})分布圖	- 65 -
圖 4-12 小型、大型反應槽的分布點重疊圖	- 66 -
圖 4-13 小型、大型反應槽的反應參數氣泡尺寸、質傳係數(K_{LA})分布圖	- 67 -
圖 4-14 氣泡尺寸、質傳係數(K_{LA})與產率關係圖	- 68 -
圖 4-15 氣泡尺寸、質傳係數(K_{LA})與產率關係圖	- 69 -
圖 4-16 氣泡尺寸、質傳係數(K_{LA})與產率分布圖	- 69 -

表目錄.....	頁次
表 4-1 反應溫度實驗表.....	- 54 -
表 4-2 負離子系列反應觸媒實驗表.....	- 55 -
表 4-3 正離子系列反應觸媒實驗表.....	- 56 -
表 4-4 五元環狀碳酸酯滴定實驗表.....	- 57 -
表 4-5 小型、大型反應槽的反應參數對照表.....	- 67 -

第一章、緒論

1.1 前言

近年來因為環保意識抬頭，提倡低碳排放的製程，及對環境友善綠色化學，自工業革命後，隨著科技的日新月異，工業快速發展，有毒物質對於人體健康的影響長遠，對自然環境與生態的破壞更是不容小覷，而二氧化碳的排放隨著發展與時俱增，造成嚴重的溫室效應，已對環境及生態造成嚴重的影響，甚至危害到人類之生存，近年來全球氣候變遷成為國際上重要的議題，對於溫室氣體的減量，更是各國致力達成的首要目標。而二氧化碳是導致地球氣候變遷的重要氣體之一，因此世界各國已於 2015 年 11 月的法國巴黎召開的「國際氣候變遷會議(2015 United Nations Climate Change Conference, COP 21 or CMP 11)」，並於 2016 年 4 月 22 日地球日在紐約舉行「巴黎協議書」簽署儀式，協議書當中提到，2030 年時預估溫室氣體排放量將高達 550 億噸的排放量，協議書也作出明確限制要求各國必須，於 2030 年前須將溫室氣體排放量減至 400 億噸的排放量[1]，這項協議定將對世界各大經濟體產生重大影響，如何減少二氧化碳的排放，並捨棄過去傳統利用光氣、異氰酸酯的合成方式如圖 1-1 所示[2]，將回收二氧化碳，作為新碳源，以非光氣、異氰酸酯等對環境友善的合成方式，透過高溫、高壓和觸媒反應下生成，合成碳酸酯、聚氨酯等其他高性能、高附加價值的高分子材料，這將成為各國重要的研究課題如圖 1-2 所示[3]，而高分子材料廣泛用於國防、航空、化工、石油、紡織、汽車、醫療、塗層等工業領域，因其應用範圍相當廣泛，且具相當大的經濟規模，這將成為促使我國經濟成長的一把鎖匙。

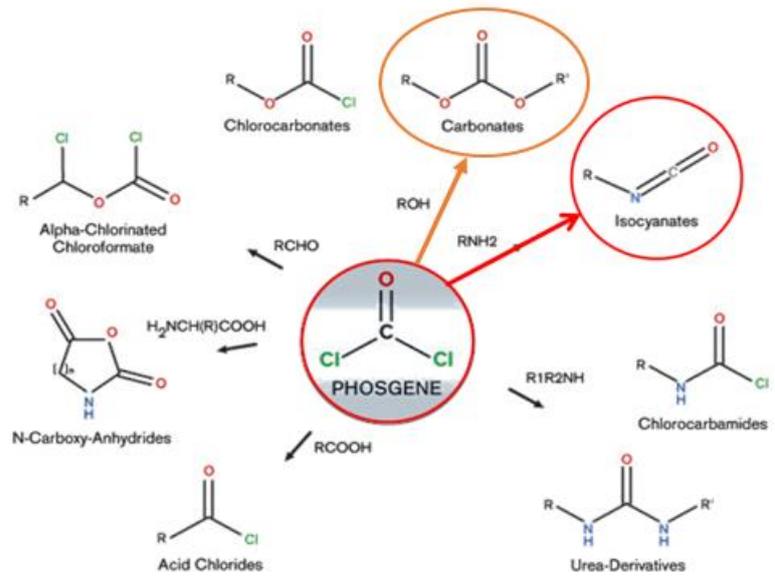


圖 1-1 光氣各式高分子示意合成圖[2]

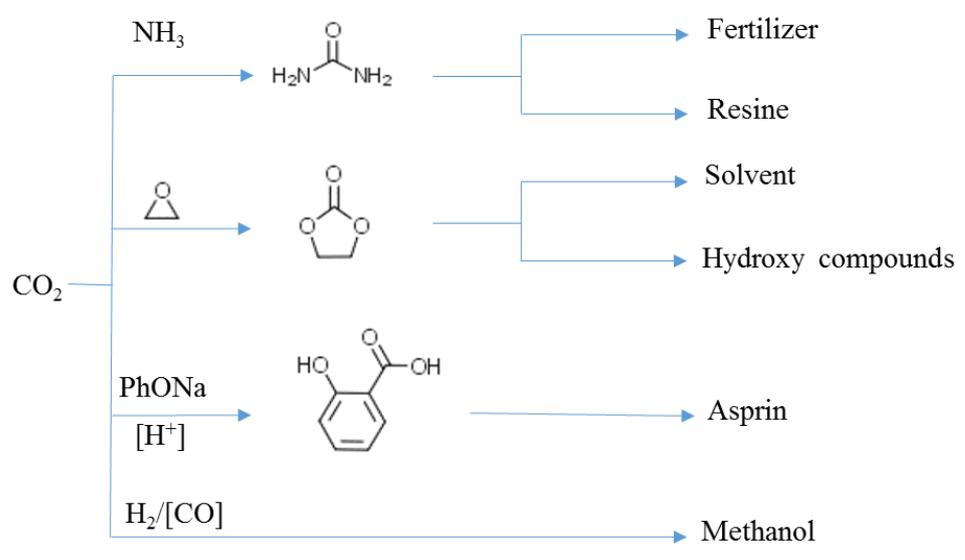


圖 1-2 二氧化碳和各種單體反應成聚合物[3]

1.2 研究目的及背景

五元環碳酸酯(Bis-(cyclic carbonate), BCC, C), 為許多高分子材料的中端產物或單體, 可以進一步合成功能性聚氨酯樹脂、聚氨酯彈性體(Poly-Urethane, PU)、聚氨酯塗料、丙烯酸樹脂和膠粘劑聚酯等產品如圖 1-2 所示, 相關衍生化學品廣泛應用於日常生活中, 而生產五元環碳酸酯, 往往需要使用對環境有高度污染且具有急毒性的光氣(Phosgene), 光氣製程中若是不慎外洩將會引起週遭, 對健康與環境上的立即性危害, 導致製程本身便具有一定的危險性。

文中以一種對環境友善的方式進行合成, 以雙酚 A 二縮水甘油醚(Diglycidyl ether of bis phenol A, DGEBA, $C_{21}H_{24}O_4$)中的環氧乙烷官能基團與二氧化碳進行環加成反應(Cycloaddition), 形成五元環碳酸酯[4], 而綠色型五元環碳酸酯合成技術, 相關技術自 20 世紀的七十年代問世至, 累積大量的文獻與紀錄, 苦於製程特殊無法進行工業化生產, 因此改良既有合成技術, 設計出適合一套量化生產製程, 這將是建立五元環碳酸酯的綠色化學工業鏈的一門重要課題。

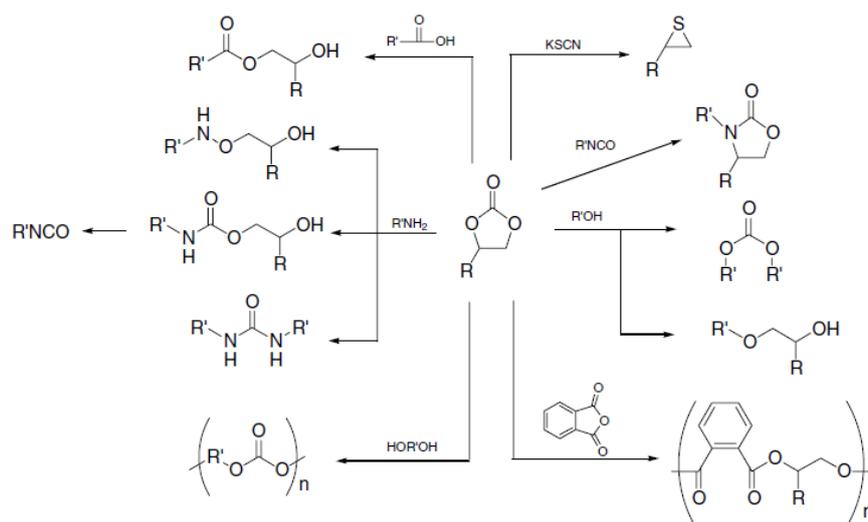


圖 1-3 聚碳酸酯衍生化學品[5]

1.3 各章編排

本論文各章編排如下：

第一章：緒論，提出研究動機與目的。

第二章：文獻回顧。

第三章：實驗方法，說明實驗所需藥品、器材、分析儀器與實驗步驟。

第四章：結果與討論，分析實驗數據進行討論。

第五章：初步結論。

第六章：參考文獻。

第二章、文獻回顧

2.1.五元環狀碳酸酯反應的原理

2.1.1 五元環狀碳酸酯反應的原理

本研究以溴化鋰為催化劑，將雙酚 A 二縮水甘油醚環氧樹中的環氧乙烷官能基團與二氧化碳進行嵌入(CO₂ Incorporation)反應，形成環加成反應，進一步合成環狀碳酸酯如圖 2-1 所示，而環狀碳酸酯反應途徑為，環氧乙烷官能基團先與親核基進行取代，環氧乙烷官能基開環，環氧乙烷官能基與二氧化碳鍵結，親核基脫離，形成環狀碳酸酯如圖 2-2 所示。

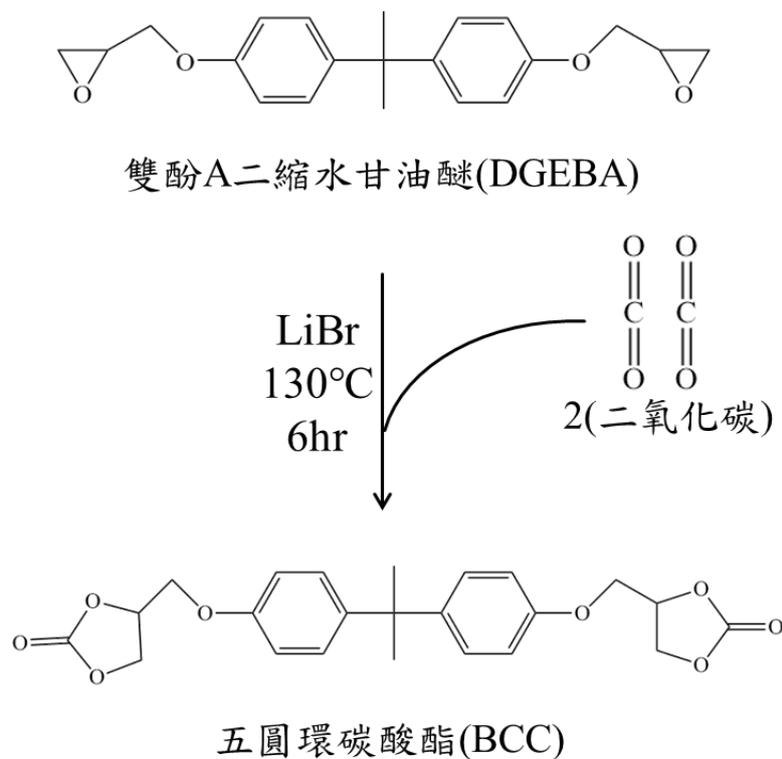


圖 2-1 以溴化鋰催化劑合成環狀碳

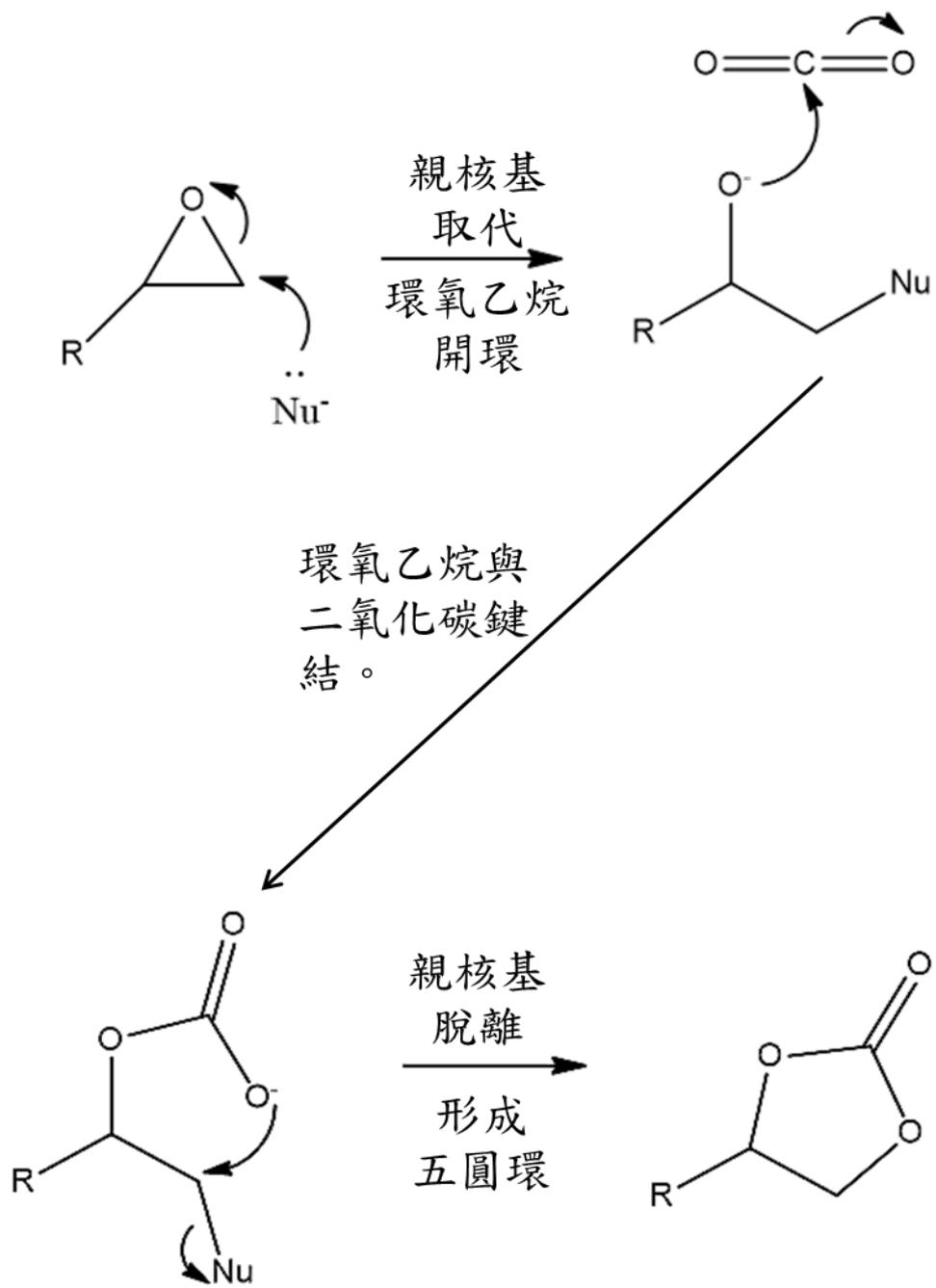


圖 2-2 環狀碳酸酯的反應途徑圖

2.1.2 五元環狀碳酸酯反應最佳化

Kihara 和 Endo 等人，針對環氧乙烷官能基團與二氧化碳進行環加成反應，藉由改變反應溫度、催化劑種類等操縱變因的狀態下進行環氧乙烷官能基團與二氧化碳進行環加成反應合成五元環狀碳酸酯，探討各項操縱變因對五元環狀碳酸酯的產率影響，並更進一步針對五元環狀碳酸酯合成反應，找出最有效的反應參數。

2.1.2.1 反應溫度與產率關係

Kihara 和 Endo 等人，以甲基丙烯酸縮水甘油酯(glycidyl methacrylate, $C_7H_{10}O_3$)作為反應原料，以二甲基甲醯胺(Dimethylformide, DMF, C_3H_7NO)作為反應溶劑，加入 6 mole % 苄基三甲基溴化銨(Benzyltrimethylammonium Bromide, $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3Br$, BnN^+Me_3Br)，進行二氧化碳嵌入形成環加成反應，如圖 2-3 所示。

由圖 2-4 可以得知，當反應溫度在 $120^\circ C$ 進行環加成反應，反應持續 500 分鐘後，五元環狀碳酸酯可以達到 75% 的產率，反應持續 2500 分鐘後，五元環狀碳酸酯可以達到 86% 的產率，而反應溫度對於五元環狀碳酸酯合成反應的影響，根據圖 2-4 可以得知，當反應溫度從 $100^\circ C$ 提升至 $120^\circ C$ 時，可以有效的提升五元環狀碳酸酯產率，但隨著反應溫度從 $120^\circ C$ 進一步向上提升至 $140^\circ C$ 、 $160^\circ C$ ，產率並沒有隨者反應溫度的提升而增加，反而造成產率下降，由此可知五元環狀碳酸酯合成反應最佳的反應溫度介於 $120^\circ C \sim 140^\circ C$ 間。

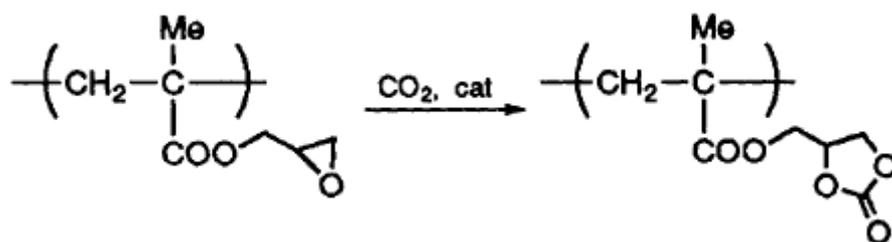


圖 2-3 Kihara 和 Endo 的環狀碳酸酯的反應

2.1.2.2 催化劑種類與產率關係

五元環狀碳酸酯合成反應所用的催化劑，多由親核性負離子和路易斯酸性正離子組成，而正離子按離子活性(Activity)排列如下：鋰離子 (Lithium, Li^+) > 鉀離子 (Potassium, K^+) > 鈉離子 (Sodium, Na^+) > 四級銨陽離子 (Quaternary ammonium cation, R_4N^+)，而負離子按離子活性排列如下：氯離子 (Chloride, Cl^-) > 溴離子 (Bromide, Br^-) > 碘離子 (Iodide, I^-)。

親核性負離子種類對五元環狀碳酸酯合成反應，Kihara 和 Endo 等人，在反應溫度 130°C 的狀態下，選用苄基三甲基銨離子 (Benzyltrimethylammonium, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $\text{BnN}^+\text{Me}_3^+$) 作為路易斯酸性正離子，並以氯 (Chlorine, Cl)、溴 (Bromine, Br)、碘 (Iodine, I) 等鹵素 (Halogen) 作為親核性負離子，形成苄基三甲基溴化銨 ($\text{BnN}^+\text{Me}_3\text{Br}^-$)、苄基三甲基氯化銨 (Benzyltrimethylammonium Chloride, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{BnN}^+\text{Me}_3\text{Cl}^-$) 以及苄基三甲基碘化銨 (Benzyltrimethylammonium Iodide, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{I}$, $\text{BnN}^+\text{Me}_3\text{I}^-$)，作為五元環狀碳酸酯合成反應之催化劑進行五元環狀碳酸酯的合成，如圖 2-5 所示。

由圖 2-5 可以得知，當催化劑中具有氯離子、溴離子的親核性負離子，作為反應催化劑可以得到較好的產率，儘管氯離子是親核性負離子中活性最高的，且氯化物催化劑也有較高的產率，但氯系催化劑催化(catalysis)反應的過程中，也同時催化五元環狀碳酸酯分解和副反應，有此可知五元環狀碳酸酯合成反應最佳的反應催化劑為溴系催化劑。

路易斯酸性正離子種類對五元環狀碳酸酯合成反應，比起負離子對反應的影響較為複雜，Kihara 和 Endo 等人，在反應溫度 130°C 的狀態下，選用碘離子作為親核性負離子，並以鋰離子、鈉離子、鉀離子、銫離子(Caesium, Cs⁻)、苄基三甲基銨離子以及甲基三苯基磷離子(Methyltriphenyl Phosphonium, Ph₃P⁺Me)作為路易斯酸性正離子，形成碘化鋰(Lithium Iodide, LiI)、碘化鉀(potassium Iodide, KI)、碘化鈉(Sodium Iodide, NaI)、碘化銫(Caesium Iodide, CsI)、苄基三甲基碘化銨以及甲基三苯基碘化磷(Methyltriphenyl Phosphonium, Ph₃P⁺MeI)，作為五元環狀碳酸酯合成反應之催化劑進行五元環狀碳酸酯的合成，如圖 2-6 所示。

由圖 2-6 可以得知，五元環狀碳酸酯合成反應取決於催化劑中路易斯酸性正離子的活性，但催化劑的活性可能會會加速或抑制五元環狀碳酸酯分解和副反應，正離子催化劑的催化活性似乎受到陽離子親油性的所影響，因此鹼金屬正離子的催化劑，在液相的五元環狀碳酸酯的合成反應中具有較高的產率，但也加速五元環狀碳酸酯分解和副反應的產生。

而苄基三甲基銨離子以及甲基三苯基磷離子等鎊鹽(Onium Compound)正離子，在有機相(油相)以及固相的五元環狀碳酸酯合成反應中，有機相以及固態聚合物中的遷移率可能影響催化活性，鎊鹽正離子型的催化劑，於有機相(油相)以及固相的催化反應中具有較高的產率[37]。

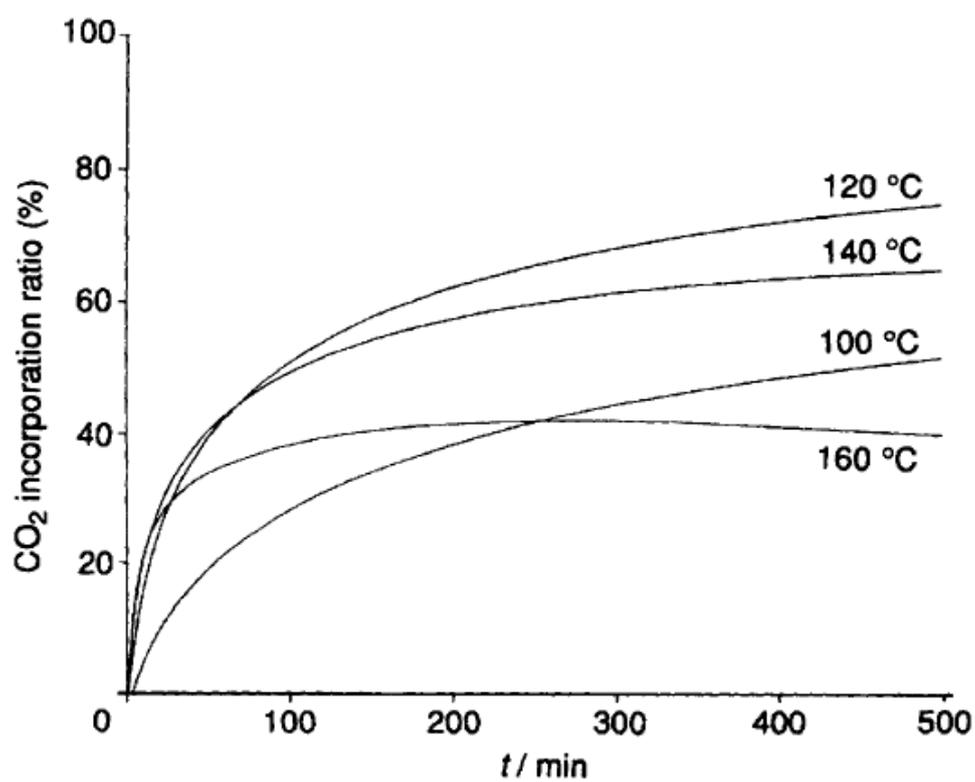


圖 2-4 反應溫度與時間產率關係圖

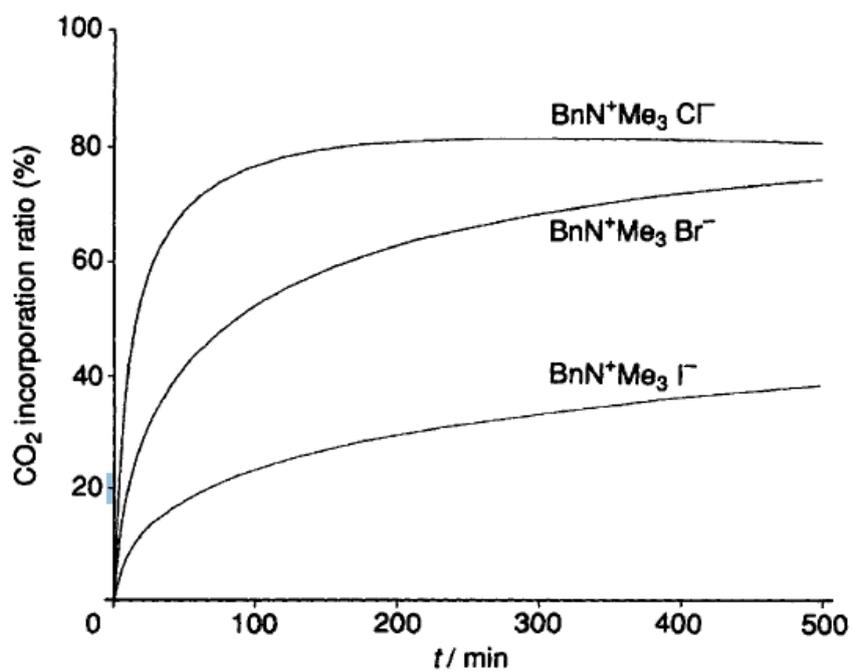


圖 2-5 親核性負離子與時間產率關係圖

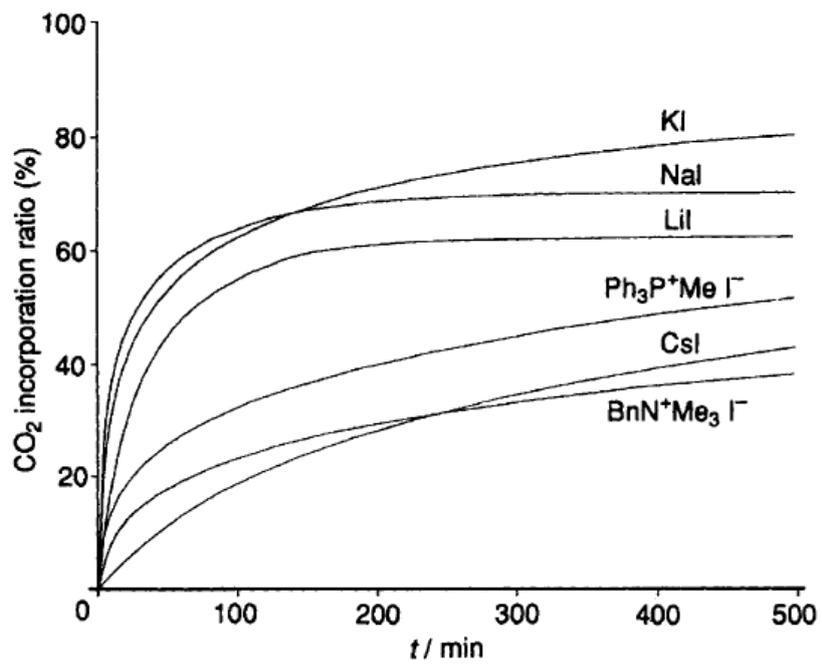


圖 2-6 路易斯酸性正離子與時間產率關係圖

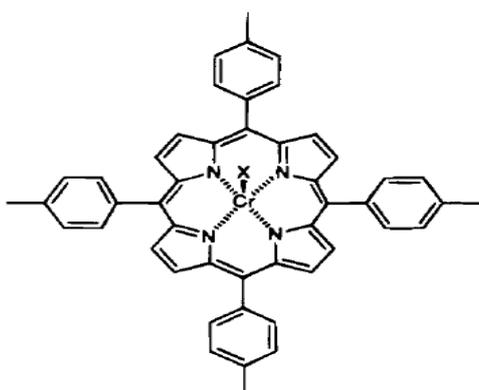
2.2 二氧化碳與環氧官能基的觸媒催化反應

二氧化碳作為溫室效應中影響最大的氣體，可當成無毒且可循環利用的碳資源，對二氧化碳資源的使用，受到了化學家們的廣泛關注，其中二氧化碳與環氧乙烷官能基團透過環加成反應製備環狀碳酸酯，是對二氧化碳消化最有效的方法之一，可以取代有害的光氣合成環狀碳酸酯的方法，而且提供了一種綠色化學製程，利用二氧化碳資源的新途徑。

而二氧化碳與環氧乙烷官能基團在觸媒催化下，進行環加成反應反應形成環狀碳酸酯，其催化劑種類包括金屬鹵化物催化劑、有機金屬催化劑、金屬配位化合物(Coordination Complex) 催化劑、鎘鹽、銨鹽(Ammonium, NH_4^+)及鎘鹽(phosphonium, PH_4^+)等離子液體(Ionic Liquid, ILs)催化劑，也有一部份環氧乙烷與二氧化碳反應利用氧化鎂、氧化鋁等金屬氧化物，透過表面反應，已非均相催化方式，合成環狀碳酸酯[9-11]。

2.2.1 金屬配位化合物催化

Kruper 和 Dellar 於 1994 年，率先使用 4-對甲基卟啉鉻(Chromium(III) tetra-p-tolyl porphyrinato) 如圖 2-7 所示與 N-甲基咪唑(N-methylimidazole)或 4-二甲氨基吡啶(4-Dimethylaminopyridine, DMAP)組成催化劑催化二氧化碳與環氧乙烷官能基團，在反應壓力 730-780 psi 反應溫度 60-130°C，反應 16-64 小時合成環狀碳酸酯，並且提出了該催化過程兩條可能的反應途徑如圖 2-8 所示[11, 12]。



X = Cl or O

圖 2-7 4-對甲基卟啉鉻(Chromium(III) tetra-p-tolyl porphyrinato) [11]

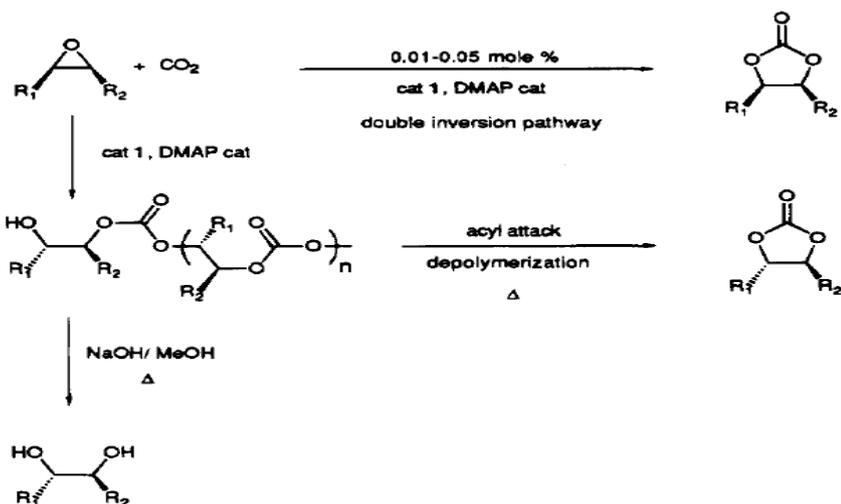


圖 2-8 Kruper 和 Dellar 推測可能之環狀碳酸酯的反應途徑圖[11]

之後，Paddock 和 Nguyen 發現，以由水楊醛 (salicylaldehyde, sal) 和乙二胺 (ethylenediamine, en) 合成的 Salen 配位(Salen ligand)，以 Salen 配位金屬化合物替代卟啉(Porphyrin)金屬化合物進行催化，可提高催化劑的活性(Activity)，並以 4-二甲氨基吡啶與 Salen Cr 如圖 2-9 所示組成新催化劑，在反應壓力 75 psi 反應溫度 100°C，反應 24 小時合成環狀碳酸酯，並提出可能的反應途徑如圖 2-10 所示[13]。

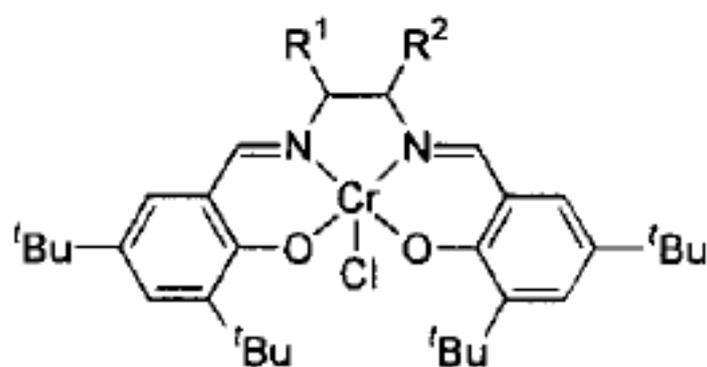


圖 2-9 Salen Cr 催化劑[13]

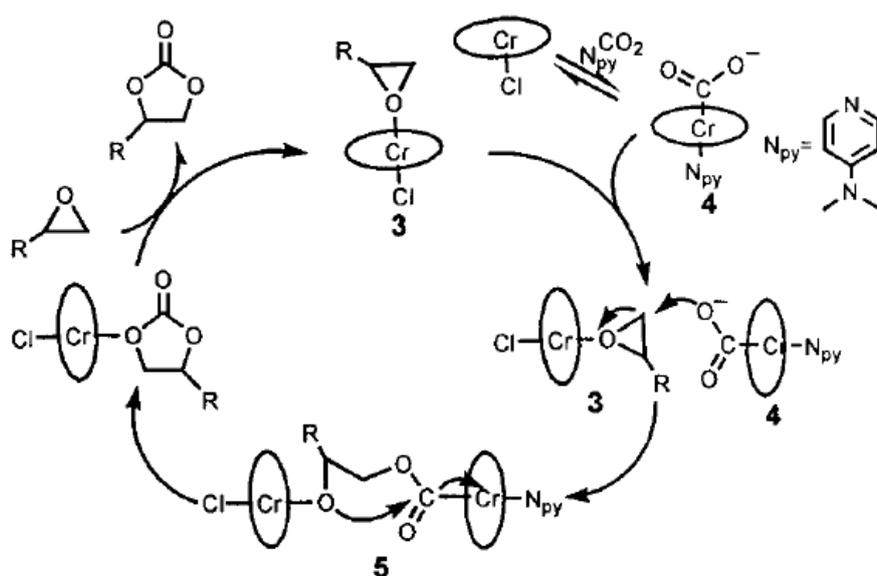


圖 2-10 Paddock 和 Nguyen 推測可能之環狀碳酸酯的反應途徑圖[13]

之後，Chang 等，發現使用四級銨鹽可以將 Salen 配位金屬化合物催化劑的活性進一步提升[14]，Lu、Liang 等以 Salen Co(III)化合物和溴化四丁銨(Tetra-n-butylammonium bromide, TBAB)催化二氧化碳與環氧乙烷官能基團，合成環狀碳酸酯，並提出可能的反應途徑如圖 2-11 所示[15]。

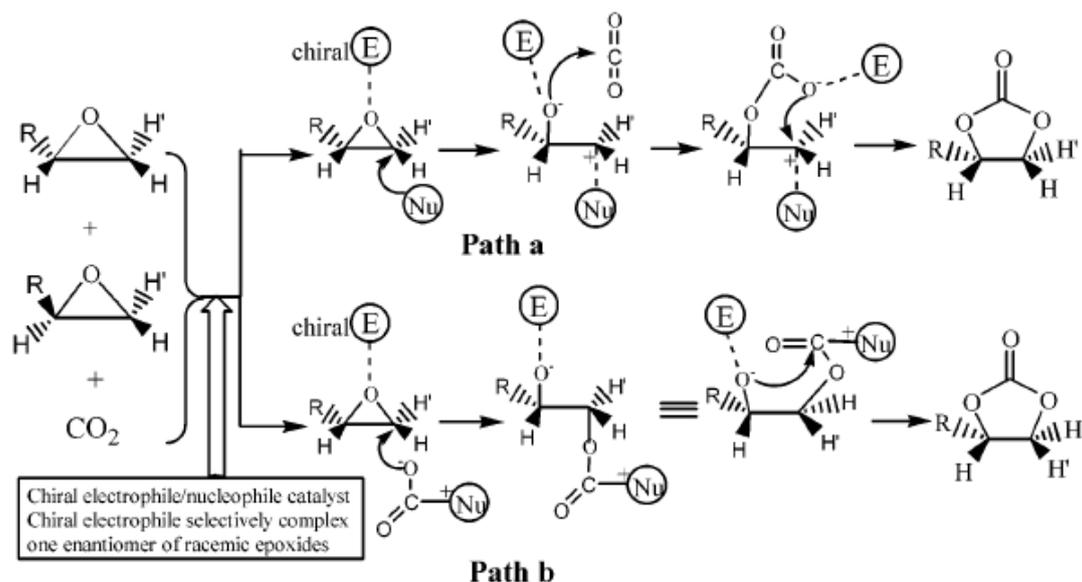


圖 2-11 Lu、Liang 推測可能之環狀碳酸酯的反應途徑圖[15]

2000 年，Kim 等人，提出以吡啶鋅((C₅H₅N)₂ZnBr₂)為催化劑合成環狀碳酸酯之反應路徑，認為吡啶鋅化合物先與環氧乙烷官能基團反應形成的吡啶鎊烷氧基離子(Pyridinium Alkoxy Ion)，在與二氧化碳進行耦合反應，合成環狀碳酸酯[16]。之後，Kim 和 Bae 等人，在使用溴化三苯基膦鋅(II) (Bis(triphenylphosphine)zinc(II) dibromide, ZnBr₂(C₆H₅)₃P)₂)作為催化劑，合成環狀碳酸酯，且過核磁共振譜，證實完整的環狀碳酸酯合成路徑如圖 2-12 所示[17]。

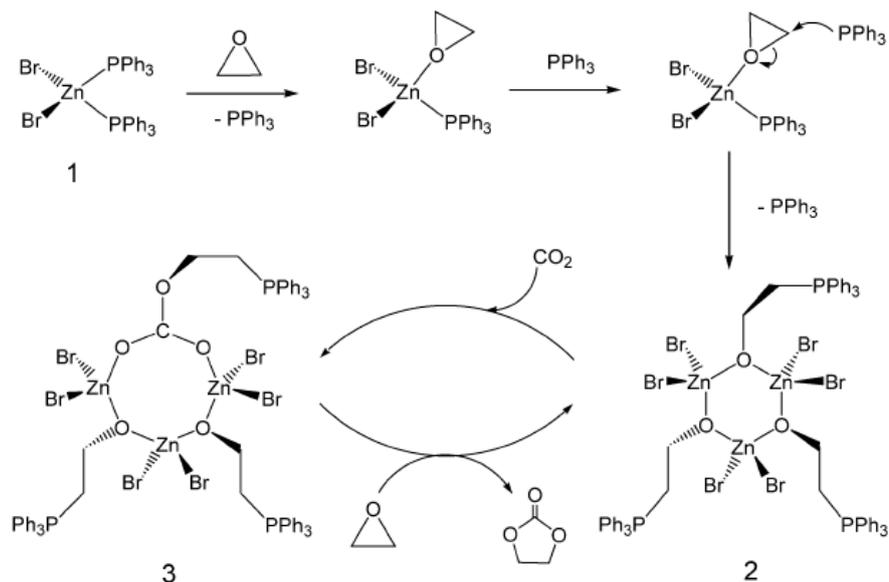


圖 2-12 Kim 和 Bae 證實之環狀碳酸酯的反應途徑圖[17]

而三苯基膦鎳(0)(Bis(triphenylphosphine)nickel(0), Ni(PPh₃)₂)金屬有機化合物，可有效催化二氧化碳與環氧乙烷官能基團，合成環狀碳酸酯，其中鎳(0)錯合物可同時對環氧乙烷官能基和二氧化碳進行活化，以提高催化劑的活性，但此反應有個很大的缺陷，需要在無水無氧的環境下進行反應[18, 19]，採用 Zn 原位還原溴化三苯基膦鎳(II) (Bis(triphenylphosphine) Nickel(II) dichloride, Ni(PPh₃)₂Cl₂)生成三苯基膦(Tris(triphenylphosphine) nickel)催化劑，與溴化四丁銨形成複合式的催化劑進行反應如圖 2-13 所示，可以得到較好的轉化率，也避免鎳有機化合物催化劑的缺陷[20]。

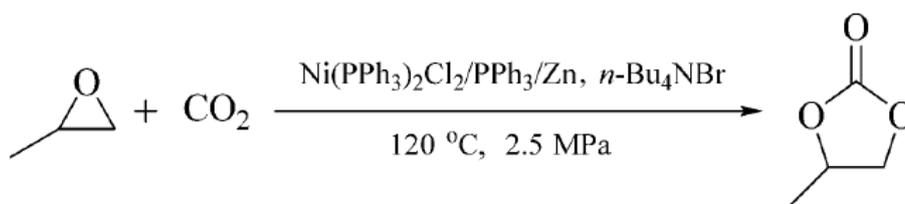


圖 2-13 溴化三苯基膦鎳與溴化四丁銨催化反應[20]

為了要在進一步提高金屬配位化合物催化劑的活性，科學家們開始將單一性金屬配位化合物催化劑，加入輔助催化劑，形成複合式的催化劑，如 Huang 等人發現以 NaI/PPh₃/PhOH 組成複合式的催化劑可有效提高催化劑的活性，催化二氧化碳與環氧乙烷官能基團，合成環狀碳酸酯，合成環狀碳酸酯，並提出以希夫鹼 (Schiff base)/有機鹼及酚/有機鹼之形式組成的複合式的催化劑，催化劑可以得到較高的活性，另外科學家們也發現以 Pd、Rh、Sn、Ru-Mn 和 Cu-Mn 等金屬形成金屬配位化合物或以 IIVA 族離子如氨離子、磷離子或 VIIA 離子如氟離子、氯離子和溴離子等多種離子形成鎊鹽、磷鹽及銨鹽組成配位化合物，可有效催化二氧化碳與環氧乙烷官能基團，合成環狀碳酸酯[21-24]。

2.2.2 離子液體催化

離子液體，具有低蒸氣壓、熔點低、極性低、不可燃性、對特定氧化物具有高溶解度、高熱穩定性、導電性高、分離簡單、電化學性佳和廣泛的液體溫度範圍等特殊的化學性質廣泛用於有機合成、觸媒催化、萃取及電化學等各種領域。離子液體可以將其視為熔融態的鹽類，亦稱為熔鹽(Molten salts)，而離子液體可以透過溫度分為，熔點高於 100°C 的高溫或中溫熔鹽 (High or Medium-high temperature molten salts)，以及熔點低於 100°C 低溫離子液體(Room-temperature ionic liquids, RTILs)，而文中廣泛提及的離子液體多為此種類。

離子液體，是由一種陰離子和一種陽離子的液體共同組成，而常見的陰離子種類有六氟化磷離子(Hexafluorophosphate ion, PF_6^-)、四氟化硼離子(Tetrafluoroborate ion, BF_4^-)、氯離子(Chloride ion, Cl^-)、溴離子(Bromide ion, Br^-)和碘離子(Iodide ion, I^-)等陰離子，陽離子種類有咪唑離子(Imidazolium ion)、吡啶離子(Pyridinium ion)、四級銨離子和四級鏷離子等，而離子液體會因為陽離子接枝官能基不同，和陰離子與陽離子搭配，可以調配出物理性質及化學性質不同的功能性離子液體。

以離子液體為催化劑，催化二氧化碳與環氧乙烷官能基團，合成環狀碳酸酯，由 Peng 等人，於 2001 年提出以 1-正丁基-3-甲基咪唑鎊鹽(1-n-butyl-3-methylimidazolium, BMIm⁺)、正丁基吡啶鎊鹽(n-butyl pyridinium, BPy⁺)作為陽離子，與六氟化磷離子、四氟化硼離子和氯離子作為陰離子，進行搭配形成丁基吡啶鎊四氟硼酸鹽(1-Butylpyridinium tetrafluoroborate, BPyBF₄)和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸鹽(1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, BMImPF₆) 離子液體如圖 2-14、2-15 所示，作為催化劑，合成環狀碳酸酯如圖 2-16 所示[25]。

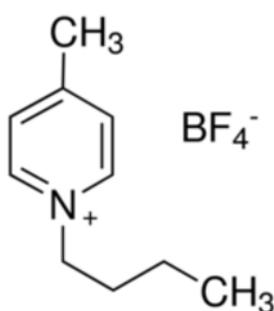


圖 2-14 丁基吡啶鎊四氟硼酸

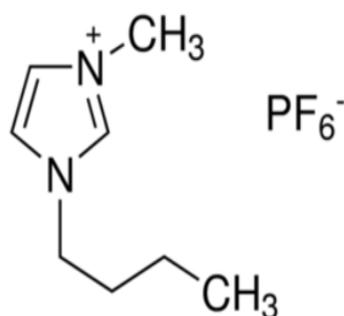


圖 2-15 丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸

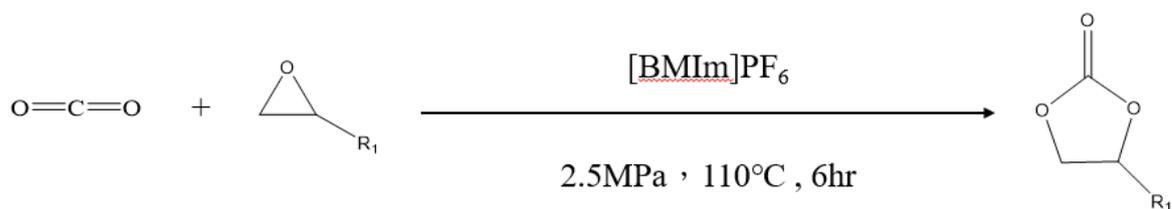


圖 2-16 以[BMIm]PF₆ 離子液體催化合成環狀碳酸酯

而四級銨鹽型離子液體為催化劑，催化二氧化碳與環氧乙烷官能基團，合成環狀碳酸酯，於 2002 年時，由 Calo' 等人提出，他們以四丁基銨 (Tetrabutylammonium, NBu_4^+) 為陽離子，搭配溴離子和碘離子，製成溴化四丁基銨 (Tetrabutylammonium bromide, TBAB) 如圖 2-17 所示及碘化四丁基銨 (Tetrabutylammonium iodide, TBAI) 離子液體，作為催化劑，並自無溶劑的狀態下，合成環狀碳酸酯如圖 2-18 所示，並提出反應途徑如圖 2-19 所示 [26]。

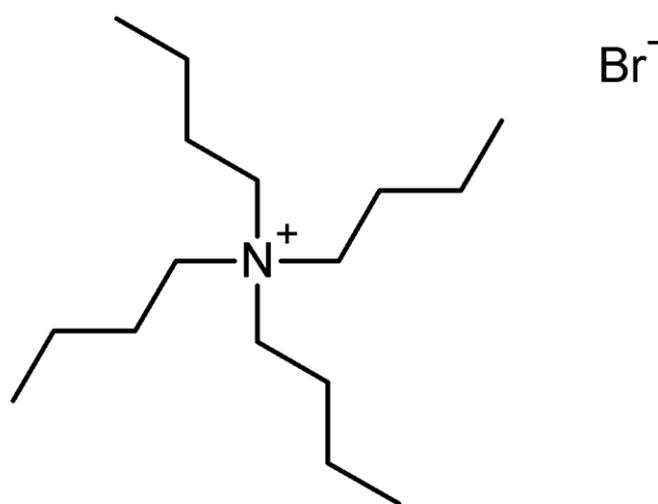


圖 2-17 溴化四丁基銨 (Tetrabutylammonium bromide, TBAB)

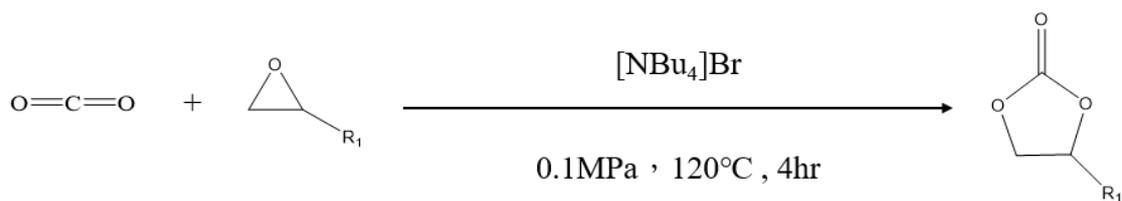


圖 2-18 以 $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ 離子液體催化合成環狀碳酸酯

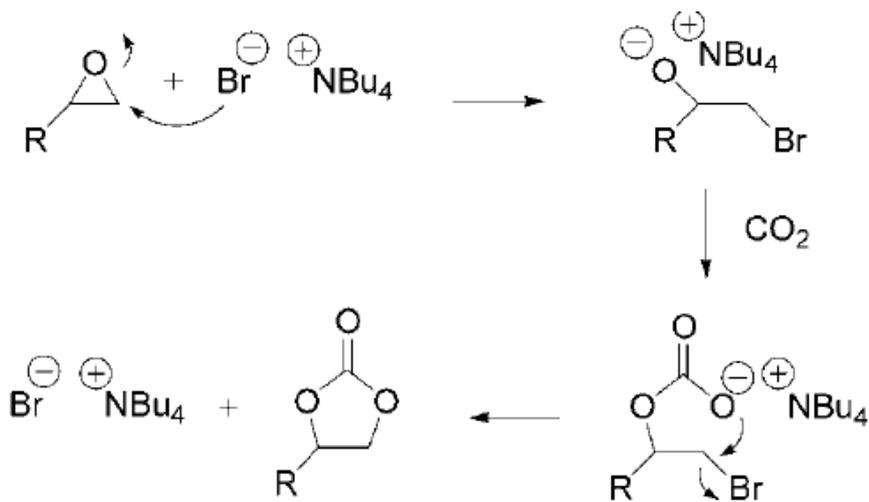


圖 2-19 Calo' 等人提出之環狀碳酸酯的反應途徑圖[26]

環狀碳酸酯的合成往往都需要高壓的環境，自高壓環境下二氧化碳的溶解率增加，於是 Kawanami 等人嘗試以超臨界二氧化碳(Supercritical carbon dioxide)取代氣體二氧化碳，藉由 1-辛基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸(1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [C₈-mim]BF₄)催化，與環氧乙烷官能基團反應，合成環狀碳酸酯圖 2-20 所示，二氧化碳在超臨界狀態下，可以有效地縮短反應時間，期達到 98%的轉化率。

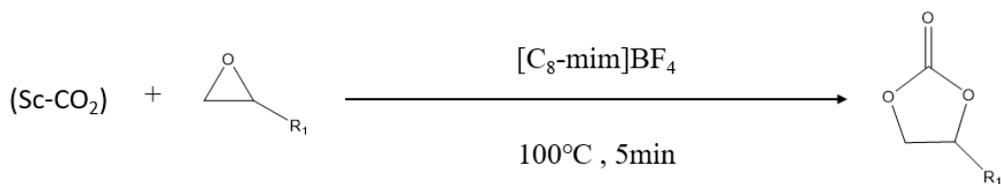


圖 2-20 以超臨界二氧化碳合成環狀碳酸酯

為了要在進一步提高離子液體催化劑的活性，科學家們開始將單一性離子液體催化劑，加入輔助催化劑，形成複合式的催化劑的，以離子液體路易斯酸(Lewis acids) 之形式組成的複合式的催化劑，催化劑可以得到較高的活性，同時還發現離子液體的種類、離子液體與路易斯酸的比例以及路易斯酸的種類，皆會引響催化劑的活性，Sun 等人提出，丁基吡啶鎊四氟硼酸鹽為催化劑，並以溴化鋅(Zinc bromide, $ZnBr_2$) 作為輔助催化劑，催化二氧化碳與環氧乙烷官能基團，合成環狀碳酸酯如圖 2-21 所示，並提出反應途徑如圖 2-22 所示[5]。

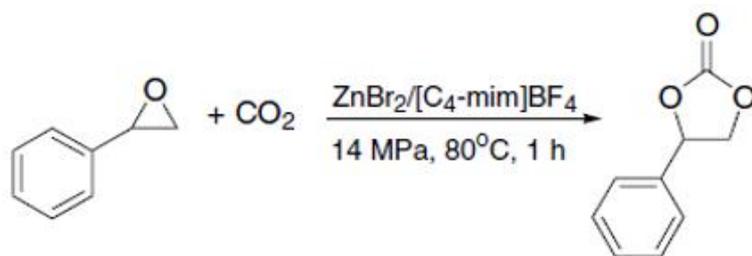


圖 2-21 以複合式的催化劑合成環狀碳酸酯[5]

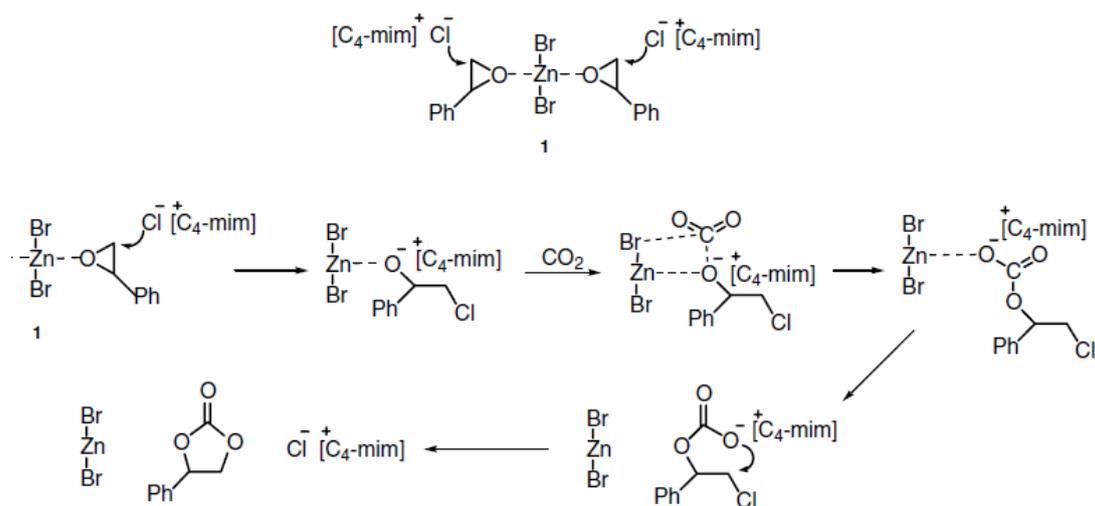


圖 2-22 Sun 等人提出之環狀碳酸酯的反應途徑圖

2.2.3 非均相催化

金屬配位化合物和離子液體等催化劑，反應時會溶解於反應溶劑中或以熔融態的狀態存在反應中，並以液態形式的催化反應，多為均相反應，但均相反應的催化劑，在反應後催化劑難以從產物中分離，透過非均相催化和均相催化劑的非均相化，有利於催化劑的分離與回收及重複使用，因此開發高轉化率的非均相催化劑和非均相化的均相催化劑，用以催化二氧化碳與環氧乙烷官能基團，合成環狀碳酸酯的相關技術備受關注。

1997 年，Yano 等人開發出以氧化鎂(Magnesium oxide, MgO)作為固相催化劑，開發以非均相催化方式，進行二氧化碳與環氧乙烷官能基團的環加成反應，合成環狀碳酸酯[27]，但催化劑的活性較低，於是 Yamaguchi 等人在氧化鎂的催化劑添加氧化鋁(Aluminium oxide, Al₂O₃)，開發鎂鋁複合氧化物催化劑，在鎂鋁複合氧化物中同時存在的酸性位(Acidic site)和鹼性位(Basic site)可以分別催化二氧化碳與環氧乙烷官能基團，可以有效的合成環狀碳酸酯，並提出反應途徑如圖 2-23 所示[28]。

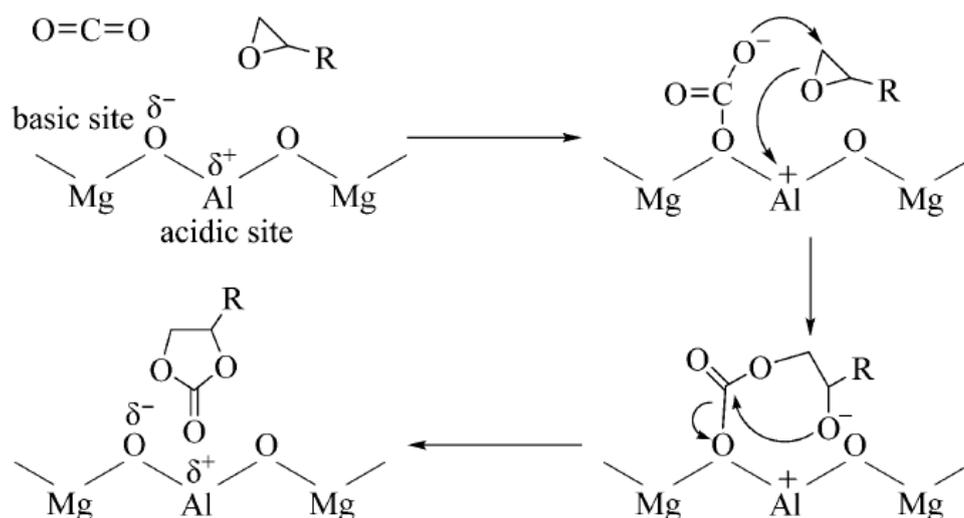


圖 2-23 Yamaguchi 等人提出鎂鋁複合氧化物催化劑反應途徑[28]

金屬氧化物雖然可以催化二氧化碳與環氧乙烷官能基團，進行環狀碳酸酯的合成，但相較於前述金屬配位化合物和離子液體等催化劑，催化活性較低，而開發均相催化劑的非均相化催化反應，引起了科學家們的廣泛關注。均相催化劑的非均相化，是透過金屬鹵化物、金屬配位化合物和離子液體等催化劑，擔載於矽膠(Silica gel)、二氧化矽(Silicon dioxide, SiO₂)、聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)等催化劑載體，又成為擔體(support)，形成負載型催化劑，Lin 等人以氯化鋅(Zinc chloride, ZnCl₂)擔載於殼聚糖(Chitosan)上，組成固相催化劑，催化二氧化碳與環氧乙烷官能基團，進行環狀碳酸酯的合成。[29]在金屬配位化合物催化劑的文獻中，希夫鹼可以有效的催化二氧化碳與環氧乙烷官能基團，進行環狀碳酸酯的合成，而 Alvaro 等人，以 Salen Cr 配位化合物以共價鍵結、軸相配體得形式，擔載於高比表面積的二氧化矽擔體上如圖 2-24 所示，組成固相催化劑，催化二氧化碳與環氧乙烷官能基團，進行環狀碳酸酯的合成[30]，相較於氧化物催化劑活性提高。

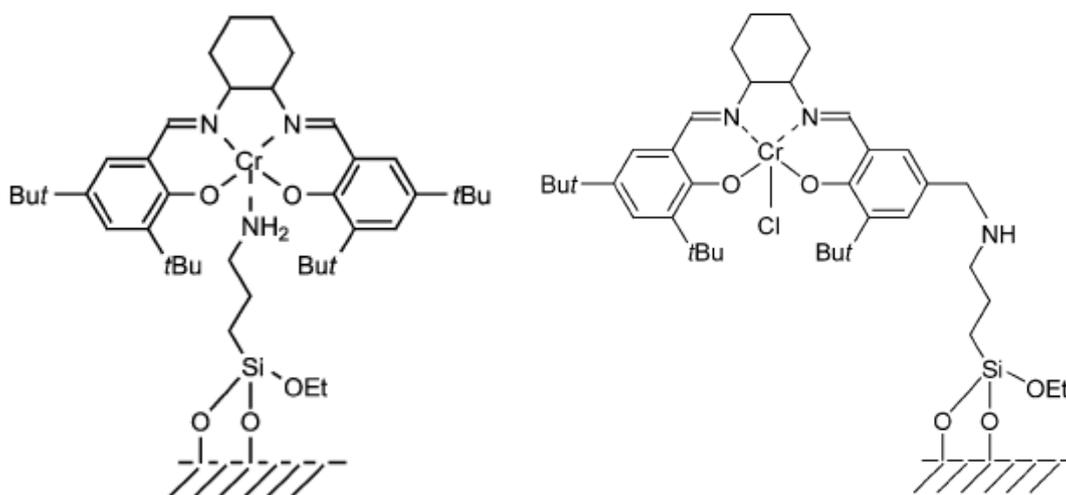


圖 2-24 Salen Cr 配位化合物非均相催化劑

離子液體在合成環狀碳酸酯的過程中能夠通過蒸餾分離出來，但分離過程會有損失，且蒸餾過程能耗大量能源，造成生產成本的增加，Hajipour 等人，以 1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷 (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, DABCO)，擔載於二氧化矽擔體為陽離子，搭配氯離子、溴離子、氯鉻酸離子(Chloro chromate, CrO_3Cl^-)和重鉻酸離子(Dichromate, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)為陰離子，組成固相催化劑圖 2-25，催化二氧化碳與環氧乙烷官能基團，進行環狀碳酸酯的合成，並提出反應途徑如圖 2-26 所示[31]。

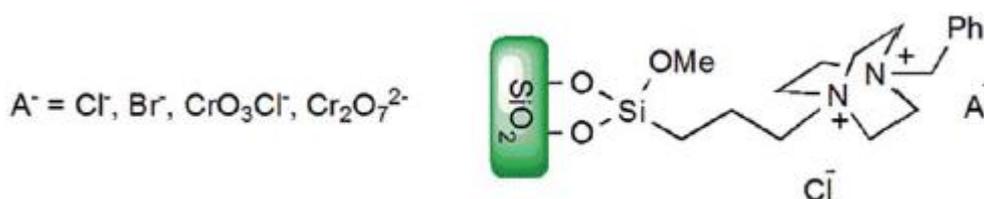


圖 2-25 1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷離子液體非均相催化劑[31]

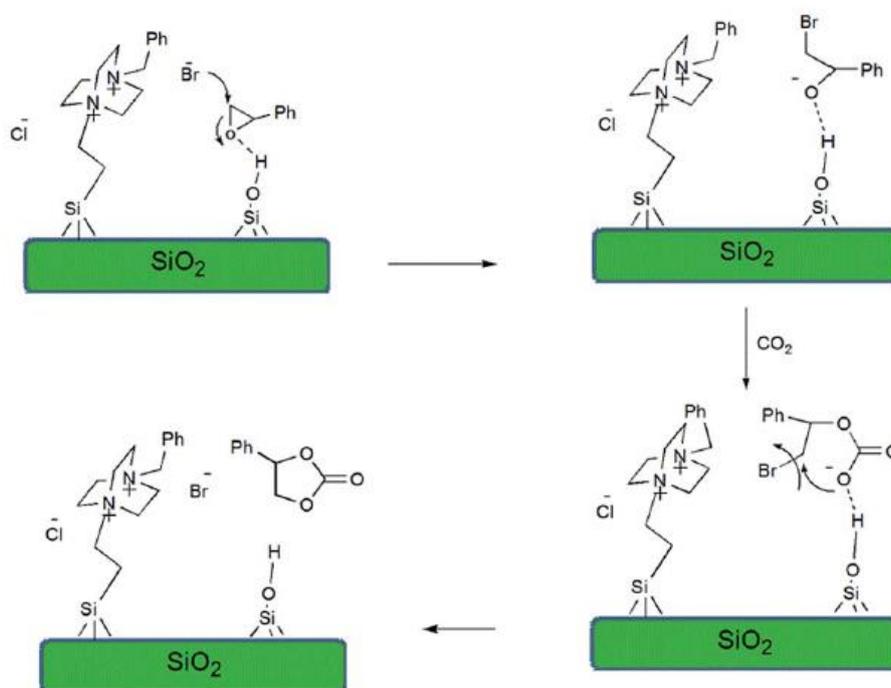


圖 2-26 Hajipour 等人提出鎂鋁複合氧化物催化劑反應途徑[31]

2.2.4 其他催化

離子液體可以有效的合成環狀碳酸酯，對二氧化碳與環氧化物的環加成反應具有明顯的效果，Hongzhou 等人對二氧化碳與環氧化物的環加成反應與離子液體的催化反應進行研究和拓展其應用範圍，並利用離子液體具有特殊的離子電導率和電化學特性為基礎，使用電化學之方式進行有機化學的催化與環狀碳酸酯合成，證實了電催化有機合成之方式，可以有效的合成環狀碳酸酯，並提出反應途徑如圖 2-27 所示[32]。

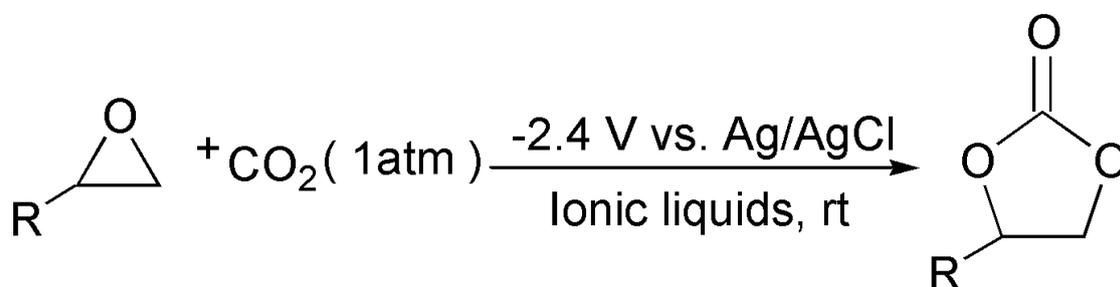


圖 2-27 Hongzhou 等人提出電催化有機合成環狀碳酸酯[32]

2.3 製程工業化

Dyno Chem 運算程式的氣液混合模型(Gas-liquid mixing)，是一款由反應槽底設有氣體進氣系統與氣體分佈系統的反應槽模型，再搭配機械攪拌器後，形成的氣體、液體混和的程序設計模組如圖 2-28 所示，用於計算氣體分散度(Degree of gas dispersion)、總傳質係數(Overall mass transfer coefficient, k_{La})、氣體滯留時間(Gas hold-up)、氣泡尺寸(Bubble size)和進氣功率(Gassed power draw)等流體數值如圖 2-29 所示。

實驗中以雙酚 A 二縮水甘油醚環氧樹脂中的環氧乙烷官能基團與二氧化碳進行環加成反應，而進行環加成反應合成環狀碳酸酯時，二氧化碳先以氣體形式通入反應槽中，二氧化碳在環氧樹脂、乳酸乙酯所形成的混合原料溶液的溶解度很低，而進入反應槽中的二氧化碳會以氣泡的形式存在於混合原料溶液中，二氧化碳進入混合原料溶液，經由攪拌葉片打散後，以小氣泡形態存在混合原料溶液中，與環氧乙烷官能基團進行反應，而二氧化碳氣泡的尺寸關係反應物的比表面積，影響著環狀碳酸酯的轉化率，本研究以氣泡尺寸(Bubble size)和質傳係數(k_{La})作為測量二氧化碳質量傳送的為指標，藉此作為製程放大的操作參數設定依據。

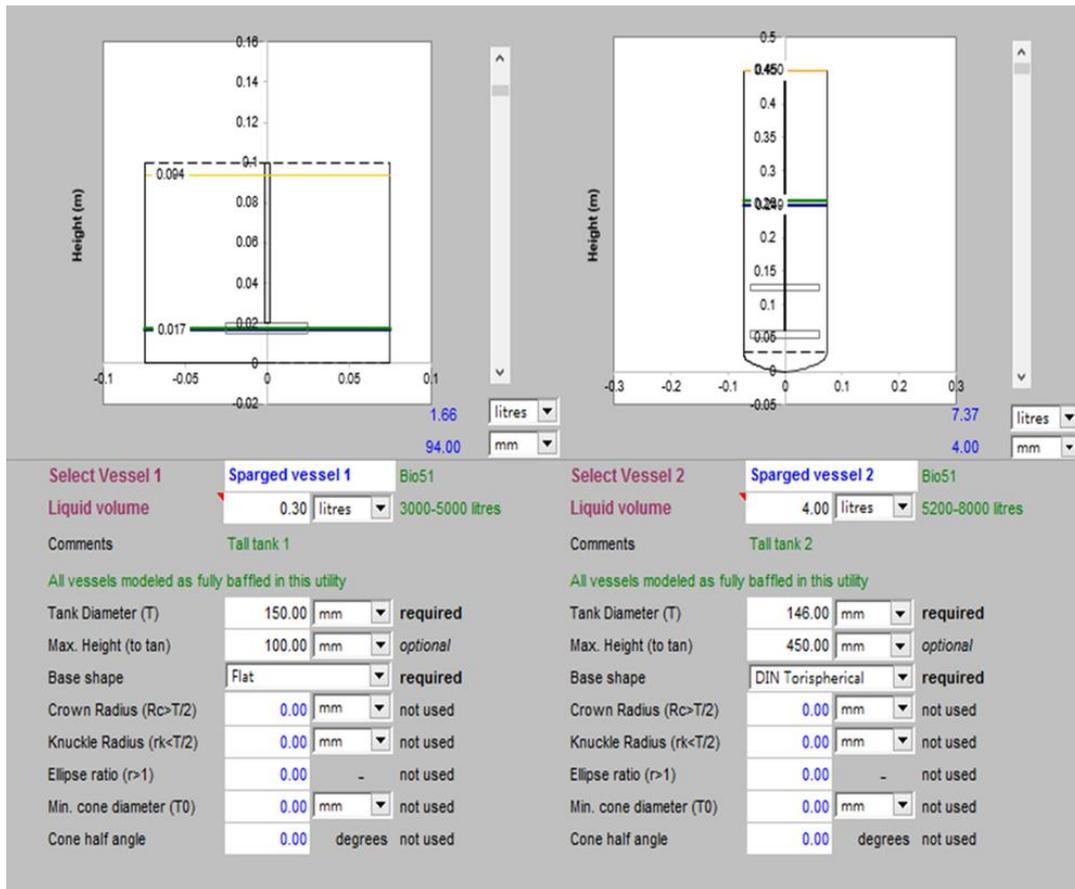


圖 2-28 Gas-liquid mixing 模型反應槽模型設計

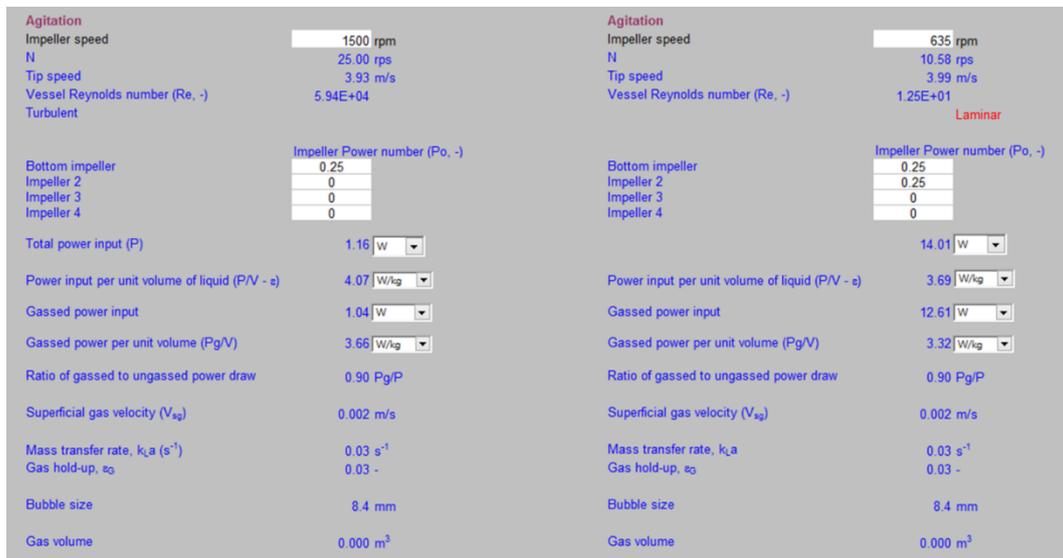


圖 2-29 Gas-liquid mixing 模型反應槽模型運算

2.3.1 質傳係數($k_L a$)

反應器中，氣相反應物與液相反應物兩項無法相容的狀態下，而氣相反應物於液相反應物中形成氣泡如圖 2-30 所示。氣、液兩相反應物間的傳遞，可以用雙膜理論(Two-Film Theory)加以說明。在氣泡與包圍著氣泡的液體間存在接觸界面，在接觸界面的兩側有著一層氣膜和液膜，而氣膜內氣體分子與液膜內的液體分子都屬於層流狀態，分子間無對流運動，氣體分子藉由濃度差的方式以擴散方式傳遞至反應液中，而氣泡中除氣膜外氣體分子處對流狀態，且任一位置的氣體濃度皆相同，反應液中去除液膜後亦是如此。而在氣相與液相接觸界面上，氣體分壓與溶於介面液膜中的氣體濃度處於平衡狀態，且氣體傳遞過程中，傳遞途徑上各點的氣體濃度不變，其傳遞過程如圖 2-31 所示。

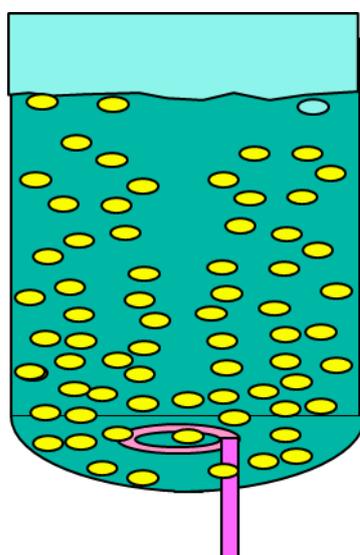


圖 2-30 氣、液相分散圖

氣相、液相接觸面

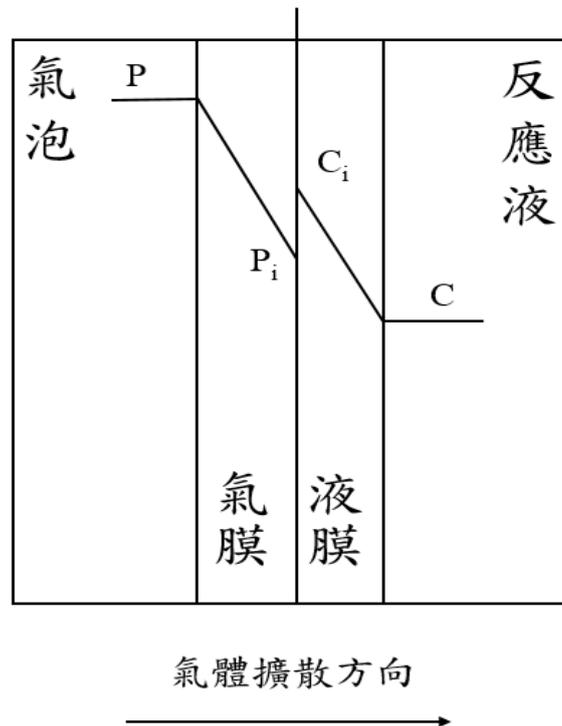


圖 2-31 氣體吸收雙膜理論圖解

在穩定傳遞過程中， p 點、 p_i 點為氣相端和氣液界面上氣體的分壓，氣體分子藉由壓力差($p-p_i$)通過氣膜，而 c 點、 c_i 點為液相和氣液界面上氣體的濃度，氣體分子藉由濃度差(c_i-c)通過液膜，且氣體分子通過氣膜、液膜的速率(v_N)相等，用(2-4)式表示之：

$$v_N = k_g(p - p_i) = k_L(c_i - c) \quad (2-4)$$

v_N -氣體的傳遞速率($\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)， k_g -氣膜質傳係數($\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$)， k_L -液膜質傳係數(m/h)。而式(2-4)中 p_i 、 c_i 均難以測得，藉由亨利定律(Henry's law)代換為 c^* 、 p^* 等易量測之參數，用下式表示之：

$$c^* = \frac{p}{H} \quad (2-5)$$

$$p^* = Hc \quad (2-6)$$

p^* 為與液相中氣體溶解度 c 相平衡的氣相中氣體的分壓(atm)， c^* 為與氣相中氣體分壓 p 相平衡的液相中氣體的溶解度(kmol/m³)，根據亨利定律代換，其中亨利定律常數(Henry's law constants，H)，隨著氣體、液體的種類和溫度而改變，表示氣體溶於一體的難易度，而環加成反應中，二氧化碳難溶於混合原料中，H 值相當大，在以總質傳係數取代分質傳係數，將式(2-4)改寫為：

$$v_N = K_g(p - p^*) = K_L(c^* - c) \quad (2-7)$$

k_g -以氣體的分壓差為總質傳係數(kmol/(m² · h · atm))， k_L -以氣體的濃度差為總質傳係數(m/h)總質傳係數 k_L 與 k_g 及 K_L 的關係式如下：

$$\frac{1}{K_L} = \frac{c^* - c_i}{v_N} + \frac{c_i - c}{v_N} = \frac{p - p_i}{Hv_n} + \frac{c_i - c}{v_N} = \frac{1}{Hk_g} + \frac{1}{k_L} \quad (2-8)$$

在環加成反應中，二氧化碳難容於混合原料中，H 值相當大，所以 $k_L \approx K_L$ 將式

(2-7)改寫為：

$$v_N = k_L(c^* - c) \quad (2-9)$$

這也說明了氣體溶於溶液的速率與液膜阻力之間的關係，而式(2-9)中 v_N 為氣、液兩相接觸面上單位面積上每小時的氣體傳遞量(kmol/m²·h)，氣、液兩相接觸面積之面積難以量測， v_N 無法估算，於是將式(2-9)的等號兩端同乘單位體積之液體中氣、液兩相接觸面積(a)，得式(2-10)：

$$v_{VN} = k_L a(c^* - c) \quad (2-10)$$

v_{VN} - 為單位體積氣體傳遞速率(kmol/m³·h)， $k_L a$ - 為以 $(c^* - c)$ 為傳遞動力的單位體積氣體傳遞速率(h⁻¹)。但反應槽中之氣體經分配器及攪拌葉片打散的狀態下，對於對氣、液兩相接觸面之狀態描述並不完全符合雙膜理論，但對於機械攪拌系統，氣體在氣相與液相間的質量傳遞仍具參考價值[33]。

2.4.2 機械攪拌

機械攪拌系統具有提升反應物擴散時的質量傳遞速率、反應槽內之冷熱流體均勻混合或是受熱均勻、快速的達到熱平衡、改善反應物的熱傳效率，以達到加速化學反應的目的等優點，使得攪拌被廣泛的應用，出現在許多化學工業相關的製造過程中。

而攪拌是利用馬達等儀器，以外力推動攪拌器葉片，對反應槽內之流體施以作用力，使存在於液相反應物中以氣泡形態存在氣相反應物，因容器內不同位置的流體產生壓力變化或是受到葉片剪切力的影響，在流體發生某種模式的循環流動，使氣相反應物有效的分散成更為細緻的小氣泡，因為氣泡的產生，讓氣相反應物與液相反應物之間形成大量的表面積，由於大量的表面積形成，提升氣相反應物與液相反應物之間的傳輸速率如圖 2-32 所示。下文中以氧氣為例，氣相反應物是氣、液分散體中轉移的反應物，則氣相反應物傳輸速率（Gas transmission rate，GTR）由特定接觸面積 a 為定值，則傳質係數 k_L ($1/k_L$) 提供阻力的量度和 $(C_G/H - C_L)$ 驅動力，如式 (2-11)。

$$GTR = k_L a \left(\frac{C_G}{H} - C_L \right) \quad (2-11)$$

其中 GTR 為氣相反應物傳輸速率 (s^{-1})， C_G 為氣相中的氣相反應物濃度， C_L 為液相中的氣相反應物濃度。

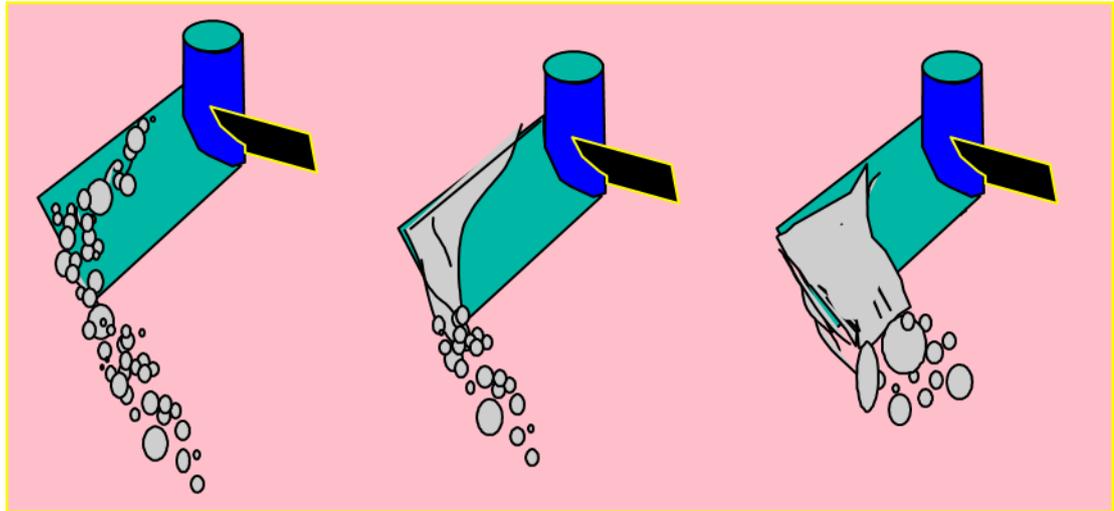


圖 2-32 氣、液相攪拌分散圖

在反應中 GTR 可以藉由監測反應進口和出口端的氣體組成取得，CL 也可以藉由量測取得，於是將式(2-11)修改後取得，得式(2-12)

$$k_L a = \frac{GTR}{\frac{C_G}{H} - C_L} \quad (2-12)$$

使用 GTR 和 C_L 計算出的 $k_L a$ 數值並非準確，應用正確的氣相混合模型(gas phase mixing model)，是一種簡單、準確且直接的方法。文獻中改以每單位體積排出氣體體積所需功率(Power per unit volume, $\frac{P_g}{V}$)和氣體之體積流速(gas superficial velocity, v_{sg})為 $k_L a$ 的主要相關係數，如(2-13)式方程式，對 $k_L a$ 進行描述。

$$k_L a = Const. \left(\frac{P_g}{V}\right)^\alpha (v_{sg})^\beta \quad (2-13)$$

其中 $\left(\frac{P_g}{V}\right)$ 每單位體積排出氣體體積所需功率(W/kg)， v_{sg} 氣體之體積流速 (m^3/s)， α 和 β 為經驗常數。

Dyno Chem 運算程式的 Gas-liquid mixing 模組使用 Smith 和 Klaas 等人對質傳係數($k_L a$)提出描述，如式(2-14)，用於在湍流系或完全分散狀態下的，單片葉輪攪拌的氣相、液相混和系統，但對於物質如電解質溶液、聚合物、消泡劑、油、醇等物質， k_L 和 a 都會造成影響，不同物物質對於系統中各項數值的準確度產生 10% 至 20% 的誤差[34, 35]。

$$k_L a = 0.113 \left(\frac{P_g}{V} \right)^{0.56} (V_{sg})^{0.3} (\mu_a)^{-1} \quad (2-14)$$

其中 μ_a 為黏度(Pa·s)

2.4.3 氣泡尺寸(Bubble size)

在攪拌的狀態下反應槽中之氣泡受剪切力的影響，以分散形態存在於液相反應物中，而良好的氣體分散可以增加氣泡和液體之間的表面積並提高反應速率，在攪拌的狀態下當葉輪速度低於氣體流速時，形成淹沒狀態(Flooded regime)，而在淹沒狀態下氣體分散不完全，且氣泡尺寸很大，氣泡的分散於液體體積較低，停留時間較短，因此氣體與液體之間的傳質速率較低，可以藉由增加葉輪速度與氣體流量的比值，改善氣體的徑向分散狀態，形成加載狀態(Loaded regime)，在此狀態下氣體與液體之間具有較好傳質速率，在更進一步調整葉輪速度與氣體流量的比值，可以形成完全分散制度(Complete dispersion regime)，在此狀態下氣體與液體之間具有最佳傳質速率，此狀態為工業應用中的最佳操作條件，在反應槽中形成不同的氣體分散狀態，下圖為 Rushton 圓盤渦輪機的典型氣體流動模式，再不同狀態下氣體的分散型態，如圖 2-33 所示。

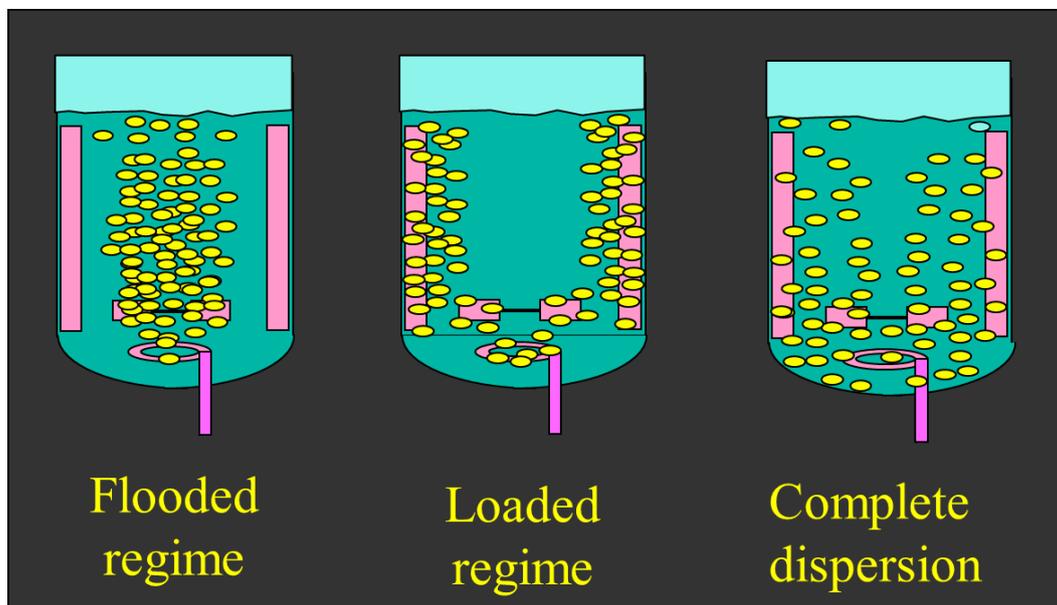


圖 2-33 Rushton 圓盤渦輪機的典型氣體流動模式

反應物體積及比表面積是引響反應速率的一個重要因素，Calderbank 等人提出，攪拌的狀態下反應槽中所形成的氣泡，並對氣泡形成的體積及表面，以氣泡的直徑(d)進行描述，如式(2-15)[36]。

$$d = 4.15 \left(\frac{\sigma_l^{0.6}}{\rho_l^{0.2} \left(\frac{P_g}{v} \right)^{0.4}} \right) \varepsilon_g^{\frac{1}{2}} + 9 \times 10^{-4} \quad (2-15)$$

其中 d 為氣泡的直徑(m)， σ_l 為液體的表面張力(N/m)， ρ_l 為液體密度(kg/m³)， ε_g 為氣體滯留常數(unitless)。

而 Smith 等人證明，氣體滯留常數與質傳係數間的各项參數式一致的，新的描述如式(2-16)[34]。

$$d_B \left(4.15 \times \frac{\sigma_l^{0.6}}{\left(\frac{P_g}{v} \right)^{0.4} \times \rho_l^{0.6}} \times \varepsilon_g^{0.5} \times \left(\frac{\mu_g}{\mu_l} \right)^{0.25} + 9 \times 10^{-4} \right) \times 10^3 \quad (2-$$

16)

其中 d_B 為氣泡的直徑(mm)， μ_g 為氣體黏度(Pa·s)， μ_l 為液體黏度(Pa·s)。

第三章、實驗方法

3.1 實驗藥品

1. 雙(4-丙三氧苯)丙烷(Diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA) CAS-No : [1675-54-3] (純度>85%) Tokyo Chemical Industry, Japan 反應物。
2. 雙(4-丙三氧苯)丙烷(Diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA) CAS-No : [1675-54-3] Chang Chun Group, R.O.C 反應物。
3. 二氧化碳(Carbon Dioxide, CO₂) CAS-No : [124-38-9](純度:99%)Chiah Lung Enterprise, R.O.C 反應氣體。
4. 溴化鋰(Lithium Bromide, LiBr) CAS-No:[7550-35-8] Acros Organics,USA 反應中添加之觸媒。
5. 乳酸乙酯(Ethyl L-lactate, CH₃CH(OH)CO₂C₂H₅) CAS-No : [687-47-8] Tedia Company,USA 反應中添加之溶劑。
6. 乙酸乙酯(Ethyl Acetate, CH₃CO₂C₂H₅) CAS-No : [141-78-6]Echo Chemical,R.O.C. 產物萃取劑。
7. 丙酮(Acetone, (CH₃)₂CO) CAS-No : [67-64-1] Echo Chemical,R.O.C 五元環狀碳酸酯製備實驗完成後，用於清洗反應槽。

3.2 實驗器材

1. 高扭力高速直流攪拌器(High-speed high torque DC stirrer)製造商：詠欣有限公司，型號：HC-100B，臺灣製造，轉速：3000 rpm，扭力：6kg-cm。用於反應過程中攪拌反應物。
2. 電磁加熱攪拌器 (hot plate/magnetic stirrer) 廠牌：CORNING，型號：E04-023C-T01，美國製造，加熱溫度: 5 ~ 550°C。用於反應過程中加熱反應物。
3. 精密型 PID 溫度控制器(Temp.Controller)廠牌：詠欣有限公司，型號：GX-66SB，美國製造，操作溫度:0~400°C度，誤差:0.1°C。用於反應過程控制加熱器。
4. 冷卻循環水槽(Low Temp. Circulation Baths:廠牌：EYELA，型號：CCA-1111，日本製造，操作溫度:-20~30°C，容量:4 L。用於反應過程中冷卻迴流液體。
5. 四口分離式反應槽(直筒形):廠牌：東光，型號：A-140-06，臺灣製造，容量:1 L。提供反應進行空間。
6. 逆流冷凝管:廠牌：東光，型號：A-252-06，臺灣製造。用於減少溶劑散失。
4. 電子天平 (Electric Balance) :廠牌：Precisa，型號：XB 220A，瑞士製造，秤重範圍：0.01~220g，相對應誤差範圍：0.0001~0.001g。用於製溶液之重量量測。
6. 真空幫浦(Vacuum pump):廠牌：ULVAC，型號：GLD-201B，日本製造。用於加速藥品過濾。
7. 多功能大容量冷凍離心機(Himac CF-RX series)廠牌：HITACHI，型號：CF12RX，日本製造。用於萃取溶液中之生成物。

3.3 實驗步驟

先以 Dyno Chem 反應物流動模擬參數計算質傳系數(k_La)、和氣泡尺寸 (Bubble size)等數值，再將計算後參數帶入反應中，進行實驗參數設定，完成後開始進行五元環狀碳酸酯製備實驗，反應完成後進行五元環狀碳酸酯的產率計算以及官能基鑑定，以上述方法反覆進行實驗，已達成五元環狀碳酸酯製參數最佳化如圖(3-1)。

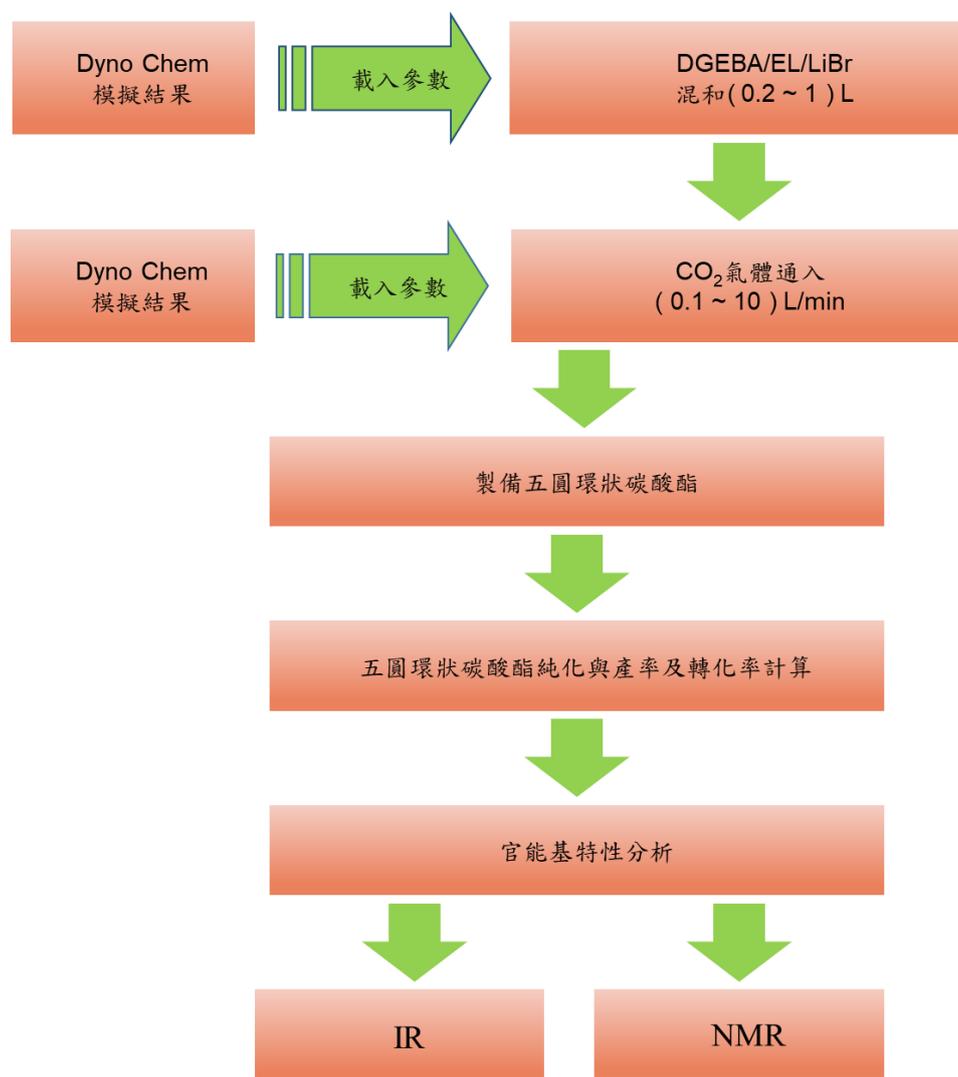


圖 3-1 實驗流程圖

3.3.1 Dyno Chem 反應物流動模擬參數計算

1. 於 Dyno Chem 之 Gas-liquid mixing 模型中，輸入反應槽尺寸、形式與攪拌葉尺寸、形式等參數，完成反應槽設計，如圖 3-2、3-3 所示。
2. 於 Dyno Chem 之 Gas-liquid mixing 模型中，輸入環氧樹脂、催化劑(LiBr)和溶劑(EL)，形成之混合原料和二氧化碳氣體的物理特性，完成 Dyno Chem 反應物流動模組。
3. 在 Dyno Chem 反應物流動模組中，輸入混合原料的體積、二氧化碳氣體的氣體量進氣量、機械攪拌器或高扭力高速直流攪拌器的轉速。
4. 開始進行反應槽內之質傳系數(k_La)、氣泡尺寸(Bubble size)等各項質量傳遞參數計算。
5. 將計算完的混合原料的體積、二氧化碳氣體的氣體量、機械攪拌器或高扭力高速直流攪拌器的轉速、質傳系數(k_La)、氣泡尺寸(Bubble size)帶回環狀碳酸酯反應系統的實驗。

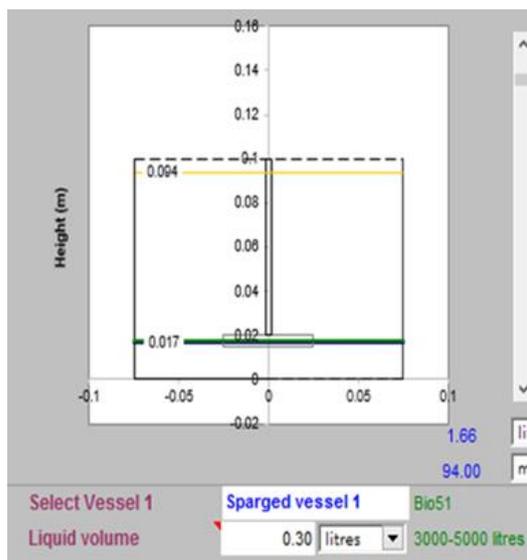


圖 3-2 小型反應槽 Dyno Chem 模型

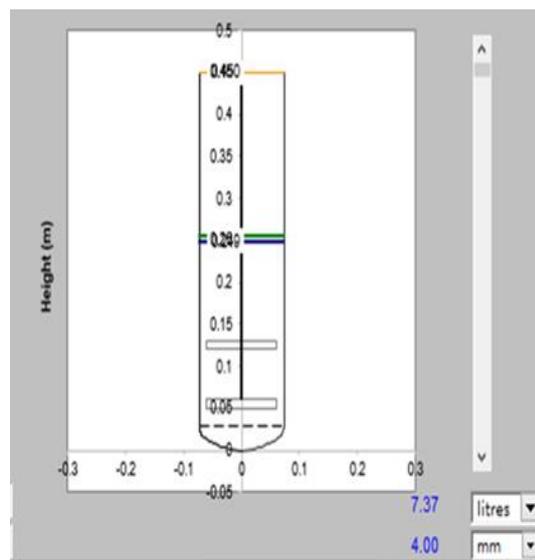


圖 3-3 大型反應槽 Dyno Chem 模型

3.3.2 五元環狀碳酸酯的製備

3.3.2.1 小型反應槽玻璃製反應槽製備五元環狀碳酸酯

1. 依 Dyno Chem 反應物流動模擬參數，將環氧樹脂(DGEBA)0.5 mole、催化劑(LiBr)5 mole%、溶劑(EL)100mL，置入反應槽下鍋中。
2. 將反應槽下鍋放入油浴鍋，中並以絞鏈固定反應槽於不銹鋼架上，反應槽內置入攪拌棒，蓋上反應槽上蓋，並將攪拌棒連結機械攪拌器，完成反應槽攪拌系統。
3. 將溫度感測器和二氧化碳進氣管置入反應槽中。
4. 將溫度感測器、精密型 PID 溫度控制器連結完成後，在與電磁加熱攪拌器連結，完成反應槽加熱系統。
5. 將二氧化碳進氣管連結氣體流量閥出氣端完成後，氣體流量閥進氣端與二氧化碳氣體鋼瓶壓力閥連接，最後接上二氧化碳氣體鋼瓶，完成反應槽進氣系統。
6. 於反應槽上蓋架設逆流冷凝管，並將逆流冷凝管進水口與出水口分別以矽膠管連連接冷卻循環水槽進水口與出水口，完成反應槽迴流系統，並將系統開啟。
7. 各系統架設完成後，啟動機械攪拌器，將反應槽中之催化劑完全溶解於溶劑並與反應物均勻混和，形成混合原料。
8. 開啟反應槽加熱系統，將前述之混合原料加熱至反應溫度 130°C，並維持一段時間，均勻反應槽中原料之溫度，如圖 3-4、3-5 所示。
9. 最後依 Dyno Chem 反應物流動模擬參數，重新設定機械攪拌器轉數，開啟反應槽進氣系統，轉動氣體流量閥，調整二氧化碳氣體之氣體流量，反應 6 小時。

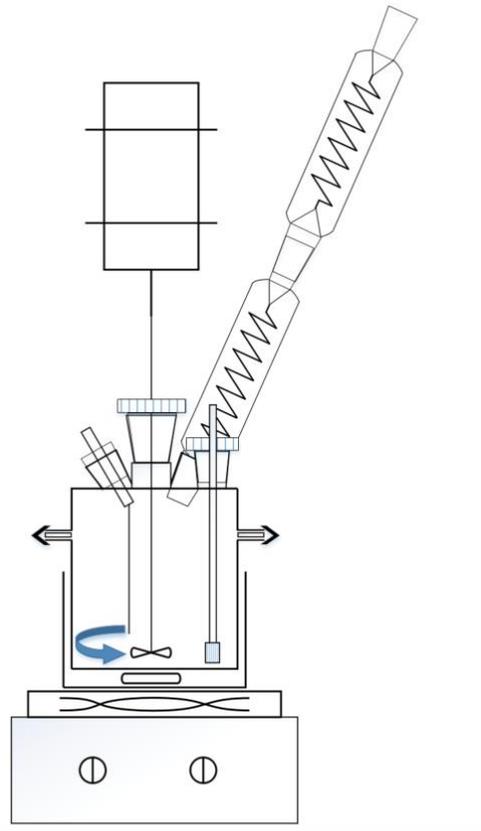


圖 3-4 小型 BCC 合成反應儀器設備備示圖

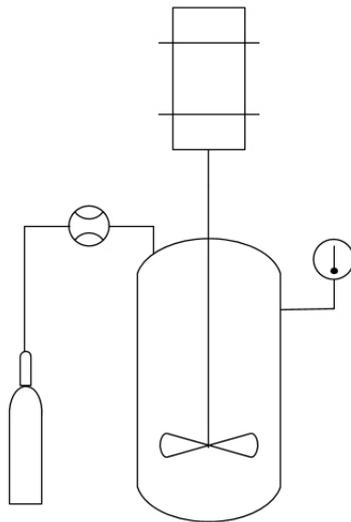


圖 3-5 小型 BCC 合成反應設備圖

3.3.2.2 大型反應槽金屬製高壓反應槽製備五元環狀碳酸酯

1. 依 Dyno Chem 反應物流動模擬參數，將環氧樹脂(DGEBA) 7.56 mole、催化劑(LiBr) 5 mole%、溶劑(EL) 1500 mL，置入反應槽下鍋中
2. 蓋上反應槽上蓋，鎖上固定夾，並將攪拌棒連結高扭力高速直流攪拌器，完成反應槽攪拌系統。
3. 將溫度感測器、精密型 PID 溫度控制器連結完成後，在與電磁加熱器連結，完成反應槽加熱系統。
4. 將反應槽下鍋二氧化碳進氣口連結氣體流量閘出氣端完成後，氣體流量閘進氣端與二氧化碳氣體鋼瓶壓力閘連接，最後接上二氧化碳氣體鋼瓶，完成反應槽進氣系統。
5. 於反應槽上蓋架設逆流冷凝管，並將逆流冷凝管進水口與出水口分別以矽膠管連連接冷卻循環水槽進水口與出水口，完成反應槽迴流系統，並將系統開啟。
6. 各系統架設完成後，啟動高扭力高速直流攪拌器，將反應槽中之催化劑完全溶解於溶劑並與反應物均勻混和，形成混合原料。
7. 開啟反應槽加熱系統，將前述之混合原料加熱至反應溫度 130°C，並維持一段時間，均勻反應槽中原料之溫度，如圖 3-6、3-7 所示。
8. 最後依 Dyno Chem 反應物流動模擬參數，重新設定機械攪拌器轉數，開啟反應槽進氣系統，轉動氣體流量閘，調整二氧化碳氣體之氣體流量，反應 6 小時。

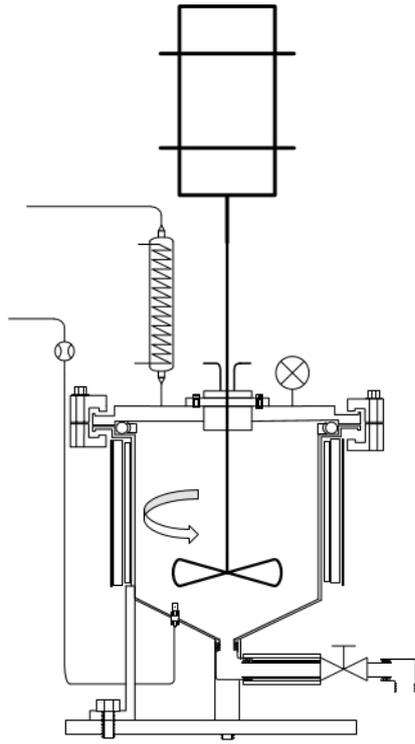


圖 3-6 大型 BCC 合成反應儀器設備示意圖

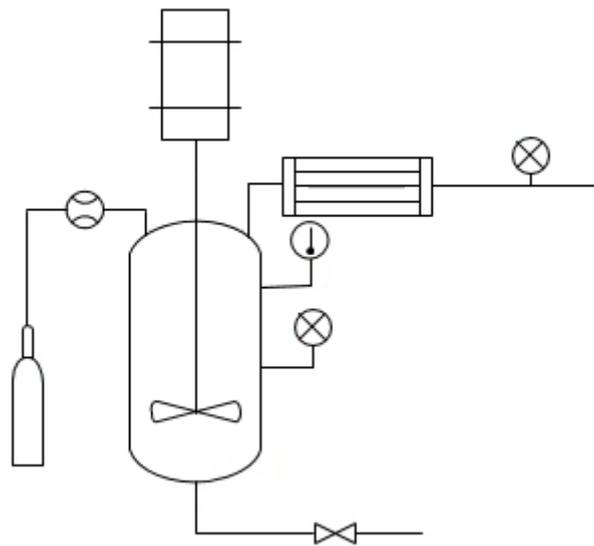


圖 3-7 大型 BCC 合成反應設備圖

3.3.3 五元環狀碳酸酯純化與產率及轉化率計算

3.3.3.1 五元環狀碳酸酯純化

1. 生成物放置於離心管內。
2. 加入乙酸乙酯(Ethyl Acetate, EA)。
3. 放置於震盪機中，震盪至反應物完全分散於溶液中，將反應物中未反應的環氧樹脂(DGEBA)、溶劑乳酸乙酯(EL)溶解於乙酸乙酯(EA)中。
4. 放入離心機中，8000 rpm 離心 10 分鐘。
5. 離心後如圖，取出上層離心液放置其他離心管進行二次離心，離不出白色五元環狀碳酸酯粉體。
6. 將沉澱物取出，利用抽氣過濾濾出，放入烘箱烘乾，完成五元環狀碳酸酯純化。
7. 將五元環狀碳酸酯粉體從烘箱取出並秤重。
8. 帶入計算公式，計算五元環狀碳酸酯之產率。

3.3.3.2 五元環狀碳酸酯產率計算

產率計算，事將上述的五元環狀碳酸酯純化步驟完成之後，將五元環狀碳酸製備實驗中和純化步驟中收集到的各項數據，套入下列的計算方式中，推算五元環狀碳酸酯產率。

先以純化步驟完成後收集到五元環狀碳酸酯粉體萃取重除以純化步驟開始時的生成物取樣重，計算出五元環狀碳酸酯「回收率」並乘以百分比，然後將上一步計算出來的回收率乘以生成物總重，計算出五元環狀碳酸酯「總產量」，再以環氧樹脂使用量乘以五元環狀碳酸酯分子量，計算出理論生成物產量，將理論生成物產量除以五元環狀碳酸酯分子量，計算出五元環狀碳酸酯「理論產量」，最後將上述的總產量扣除觸媒重後除以理論產量，計算出五元環狀碳酸酯「真實產率」並乘以百分比。

計算方式如下：

$$\text{回收率} = \frac{\text{五元環狀碳酸酯粉體萃取重}}{\text{生成物取樣重}} \times 100\% \quad (3-1)$$

$$\text{總產量} = \text{回收率} \times \text{生成物總重} \quad (3-2)$$

$$\text{理論產量} = \frac{\text{環氧樹脂使用量} \times \text{五元環狀碳酸酯分子量}}{\text{環氧樹脂分子量}} \quad (3-3)$$

$$\text{真實產率} = \frac{\text{總產量} - \text{觸媒重}}{\text{理論產量}} \times 100\% \quad (3-4)$$

3.3.3.3 環氧樹脂的轉化率計算

環氧樹脂的轉化率，透過量測環氧樹脂的環氧當量(epoxy equivalent per weight, EEW)來計算環氧樹脂轉化率，而環氧滴定法可以有效的計算出環氧樹脂環氧當量，在論文中所使用滴定法為「鹽酸-丙酮法」，其反應原理為在量測物中加入過量的鹽酸(hydrochloric Acid, HCl)，讓鹽酸與量測物中的環氧基進行反應，再藉由氫氧化鈉(Sodium Hydroxide, NaOH)滴定反應剩下的鹽酸，並觀察加入量測物前後的滴定結果，計算出量測物的環氧當量，以此做為環氧化化合物的消耗依據。

滴定方式如下，先取適量的鹽酸溶入丙酮中，調配出 0.2M 的鹽酸-丙酮溶液，再取適量的氫氧化鈉調配出 0.1M 的氫氧化鈉標準溶液，藥物調配完成後，先用 KHP(鄰苯二甲酸氫鉀)標定氫氧化鈉標準溶液，標定完成後記錄氫氧化鈉標準溶液的濃度，取 25mL 的鹽酸-丙酮溶液置入錐形瓶中，以氫氧化鈉標準溶液進行空白滴定，滴定完成後記錄氫氧化鈉標準溶液的使用量，空白滴定完成，後取 0.5g 的反應生成物置入錐形瓶中，並加入 25mL 的鹽酸-丙酮溶液，使生成物完全溶解於鹽酸-丙酮溶液中，並以氫氧化鈉標準溶液進行滴定，滴定完成後記錄氫氧化鈉標準溶液的使用量，

$$EEW = 10000 \frac{W}{f(B-S)} \quad (3-5)$$

其中 EEW 為環氧當量，W 為量測物重(g)，f 為氫氧化鈉標準溶液的濃度(M)，B 為空白滴定氫氧化鈉標準溶液的使用量，S 為滴定量測物氫氧化鈉標準溶液的使用量。

3.3.3.4 環氧官能基數的表示

環氧樹脂中的環氧官能基團是環氧樹脂進行環加成反應時最主要的官能基團，而環氧官能基團多寡成為環氧樹脂一項重要指標，但依照不同國家或地區有不同的計量方式，其主要以環氧值、環氧當量和環氧質量分數來表示，雖然三者均是用來表示環氧樹脂中所含環氧基的多寡，其定義各不相同，但單位間可以互相轉換。

- 環氧當量廣泛被歐洲、美國、日本等國家採用，定義為含有 1 mole 環氧基的環氧樹脂的重量數(g)下式表示之：

$$\text{環氧當量} = \frac{100}{\text{環氧值}} \quad (3-6)$$

- 環氧值則為中國大陸採用的計量單位，定義為有 100 g 環氧樹脂中所含環氧基分子量($\text{CH}_2\text{OCH-R}$ ，43 g/mol)的莫耳數(mol)下式表示之：

$$\text{環氧值} = \frac{\text{環氧質量分數}}{\text{環氧基分子量}} \quad (3-7)$$

- 環氧質量分數則為俄羅斯及東歐地區慣用的計量單位定義為每 100 g 環氧樹脂中含有的環氧基克數下式表示之：

$$\text{環氧質量分數} = \text{環氧基分子量} \times \text{環氧值} \quad (3-8)$$

3.4 五元環狀碳酸酯反應的儀器分析

3.4.1 五元環狀碳酸酯紅外線光譜儀(FTIR)官能基分析

將完成純化的五元環狀碳酸酯，使用傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)進行紅外線光譜分析，驗證生成物官能基，裝上全反射裝置(Attenuated Total Reflection, ATR)，設定量測波長 515 ~ 4400 (cm^{-1})，進行五元環狀碳酸酯製備反應前，雙酚 A 二縮水甘油醚有一明顯訊號表示的為環氧乙烷官能基團，IR 光譜中會於 910(cm^{-1})產生環氧鍵吸收訊號峰，進行五元環狀碳酸酯製備反應時， CO_2 氣體持續與環氧乙烷官能基團發生反應，反應後生成五元環狀碳酸酯，將五元環狀碳酸酯放入 FT-IR 中，逕行光譜分析，會發現環氧乙烷官能基團的環氧鍵吸收訊號峰將已消失，取而代之出現的是五元環狀碳酸特有的羰基吸收峰，再 IR 光譜中會於 1800(cm^{-1})出現羰基鍵的吸收峰訊號如圖 3-8 所示。

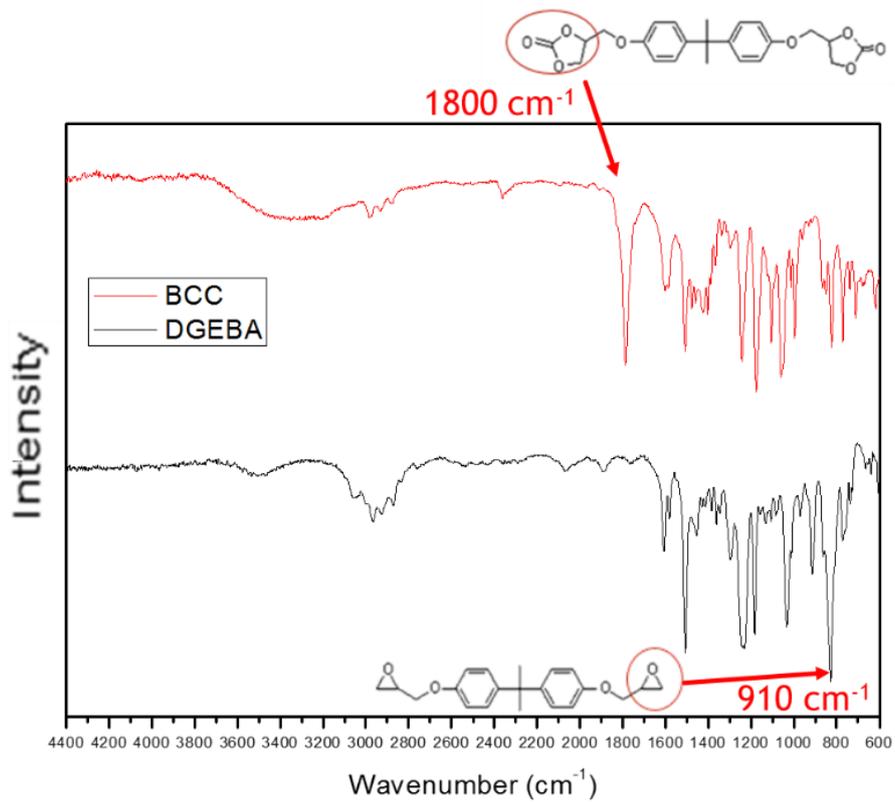


圖 3-8 五元環狀碳酸酯與雙酚 A 二縮水甘油醚 FT-IR 光譜

3.4.2 五元環狀碳酸酯核磁共振儀(NMR)官能基分析

將完成純化的五元環狀碳酸酯，使用傅立葉核磁共振轉換光譜(Fourier Transform - Nuclear Magnetic Resonance, FT-NMR)¹H-NMR 光譜分析，驗證生成物官能基，進行環加成反應前，雙酚 A 二縮水甘油醚 ¹H-NMR 光譜如圖 3-9 所示，雙酚 A 二縮水甘油醚的環氧基中靠近內側之次甲基上的氫(圖 3-9 中，E 位置)原來約為 3.3 ppm，反應時 CO₂ 氣體持續與環氧乙烷官能基團，進行環加成反應合成環狀碳酸酯時，反應完成後形成五元環狀碳酸酯 ¹H-NMR 光譜如圖 3-10 所示，上述環氧基內側之次甲基變為五元環中次甲基上的氫(圖 3-10 中 E 位置)將會行化學位移由 3.0 ppm 改移動到 5.0 ppm。

另外雙酚 A 二縮水甘油醚的環氧基中亞甲基上的氫核吸收，在圖 3-9 中，F 位置，原先約在 2.8 ppm 左右有兩組訊號，經加成反應後會消失不見，而在五元環狀碳酸酯上，取而代之的是一組在 4.5 ppm 附近的氫核吸收，是因為來自於五元環狀碳酸酯圖 3-10 中 F 的位置。故在分別經由 ¹H-NMR 光譜驗證下，可以直接推論證明產物五元環狀碳酸酯已成功地被合成出來。

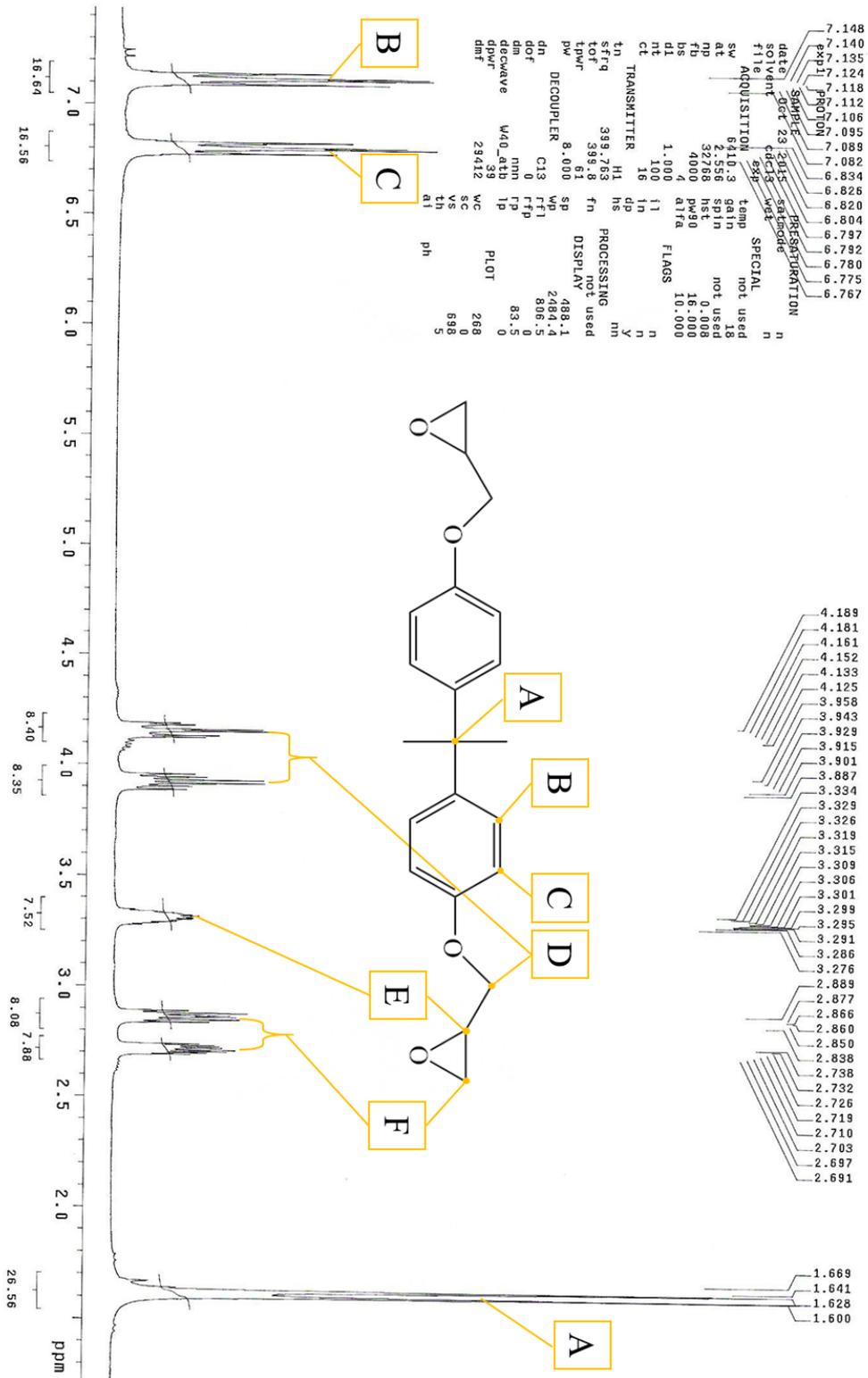


圖 3-9 雙酚 A 二縮水甘油醚 1H-NMR 光譜分析圖

第四章、結果與討論

4.1 五元環狀碳酸酯的製備反應的反應條件選擇

4.1.1 五元環狀碳酸酯的製備反應的反應溫度選擇

是由環氧樹脂與二氧化碳進行環加成反應後五元環狀碳酸酯，Kihara 和 Endo 等人發現環加成反應溫度在 120°C 時有較高的產率，但反應溫度提升至 140°C 產率隨之下降，但論文中的環加成反應，與 Kihara 和 Endo 等人在反應條件是有些許不同，論文中溴化鋰，為了將反應溫度調整達到最佳的反應溫度，在表 4-1 中，可以得知將反應溫度從 120°C 提升至 130°C 時反應 360 分鐘後，可以得到較好產率。

表 4-1 反應溫度實驗表

實驗	反應觸媒	反應時間(分鐘)	反應溫度(°C)	產率(%)
A	溴化鋰	360	100°C	36%
B	溴化鋰	360	110°C	43%
C	溴化鋰	360	120°C	60%
D	溴化鋰	360	130°C	81%

4.1.2 五元環狀碳酸酯的製備反應的反應觸媒選擇

在反應觸媒的選擇上，Kihara 和 Endo 等人發現環加成反應的反應觸媒上影響，因為離子種類分成正、負離子分成兩大族群，而反應觸媒由親核性負離子和路易斯酸性正離子組成，產率高低與觸媒的活性有著很大的關係，而正離子按離子活性排列如下： $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{R}_4\text{N}^+$ ，而負離子按離子活性排列如下： $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ ，在合成反應中活性較高的觸媒，產率也較高，但也加速五元環狀碳酸酯分解和副反應的產生。

再負離子的選擇上，如表 4-2 中，實驗中以鋰離子做為正離子與不同的負離子進行搭配，進行環加成反應，可以發現以溴離子作為反應觸媒的負離子，可以得到較好的產率。

表 4-2 負離子系列反應觸媒實驗表

實驗	反應溫度(°C)	反應時間(min)	負離子種類	反應觸媒	產率(%)
A	130°C	360 min	Cl^-	LiCl	1%
B	130°C	360 min	Br^-	LiBr	81%
C	130°C	360 min	I^-	LiI	1.28%

再正離子的選擇上，如表 4-3 中，實驗中以溴離子做為負離子與不同的正離子進行搭配，進行環加成反應，可以發現以鋰離子、四級銨離子作為反應觸媒的正離子，可以得到較好的產率。

表 4-3 正離子系列反應觸媒實驗表

實驗	反應溫度(°C)	反應時間(min)	正離子種類	反應觸媒	產率
A	130°C	360 min	Li ⁺	LiBr	81%
B	130°C	360 min	K ⁺	KBr	1%
C	130°C	360min	Na ⁺	NaBr	22%
D	130°C	360 min	R ₄ N ⁺	四己基溴化銨	83%

綜合上下兩張表，可以發現進行五元環碳酸酯製備反應，在挑選反應觸媒的選擇上，可以發現以溴化鋰作為反應觸媒的實驗組，具有較高的產率。

4.2 五元環狀碳酸酯反應轉化率計算

五元環狀碳酸酯的製備反應，主要是由環氧樹脂與二氧化碳進行環加成反應生成的產物，在合成反應中五元環狀碳酸酯分解和副反應的產生，論文中以萃取的方式計算五元環狀碳酸酯的產率，但無法得知環氧樹脂的轉化率，而環氧滴定可以計算溶液中的環氧基的環氧當量，透過比較反應前後的環氧基的濃度，計算出環氧樹脂的轉化率，如表 4-4 中，在環氧滴定的過程中，可以發現滴定生成物，時氫氧化鈉標準溶液的使用量，超過空白滴定时氫氧化鈉標準溶液的使用量，由可知五元環狀碳酸酯的製備反應中，環氧樹脂的轉化率接近 100%。

表 4-4 五元環狀碳酸酯滴定實驗表

實驗	A	B	C
BCC 產率(%)	81%	50%	44%
生成物取樣(g)	0.5827	0.5252	0.5537
空白滴定(mL)	29.5	29.5	29.5
KHP 標定	0.097	0.097	0.097
生成物滴定(mL)	30.3	30.2	30.7
環氧當量	無	無	無

4.3 Dyno Chem 反應物流動模擬參數計算

4.3.1 攪拌機轉數對氣泡尺寸、質傳係數等各項流體數值的影響

使用 Dyno Chem 運算程式的 Gas-liquid mixing 模組計算，在進行五元環狀碳酸酯製備反應時，在固定混合原料的體積(0.8L)以及 CO₂ 進料的體積流率(5L/min)的狀態下，對攪拌機轉數進行調整，隨著攪拌機轉數提升，對質傳係數(k_La)造成的影響如圖(4-1)所示，質傳係數(k_La)也隨之提升，而對於氣泡尺寸，造成的影響如圖(4-2)所示，氣泡所受剪切力提升，氣泡尺寸也隨之變小，隨著攪拌機轉數提升，氣泡尺寸與質傳係數，呈現反比關係如圖(4-3)所示。

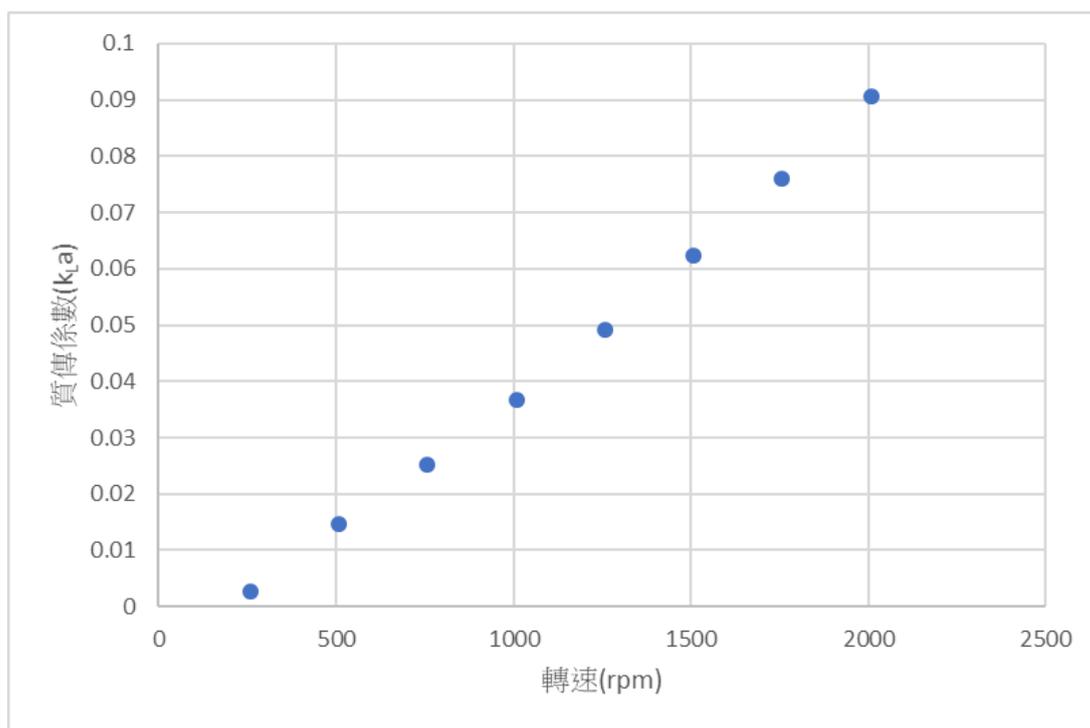


圖 4-1 攪拌與質傳係數(k_La)關係圖

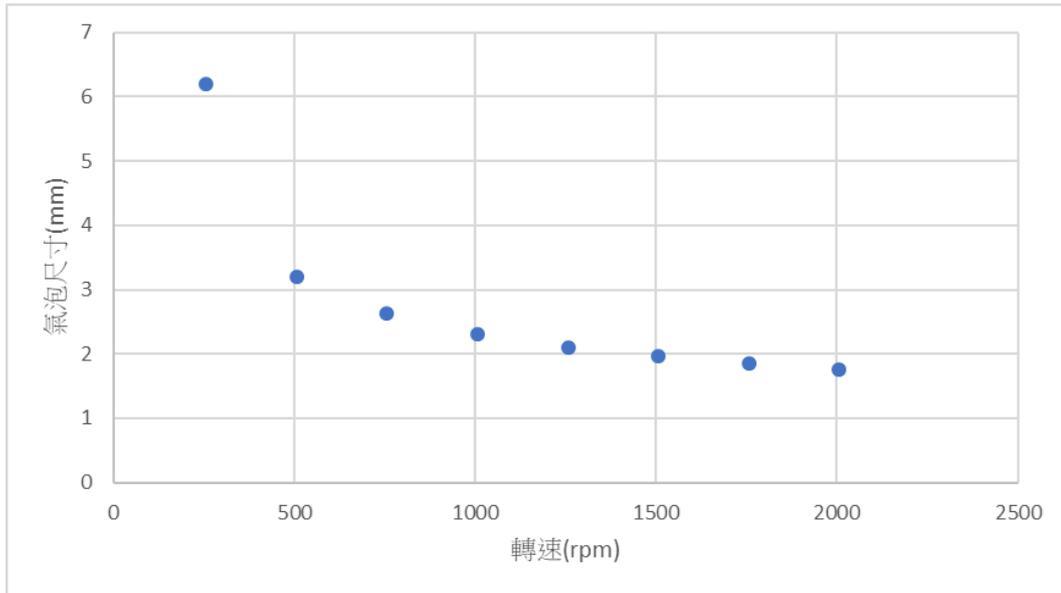


圖 4-2 所示攪拌與氣泡尺寸關係圖

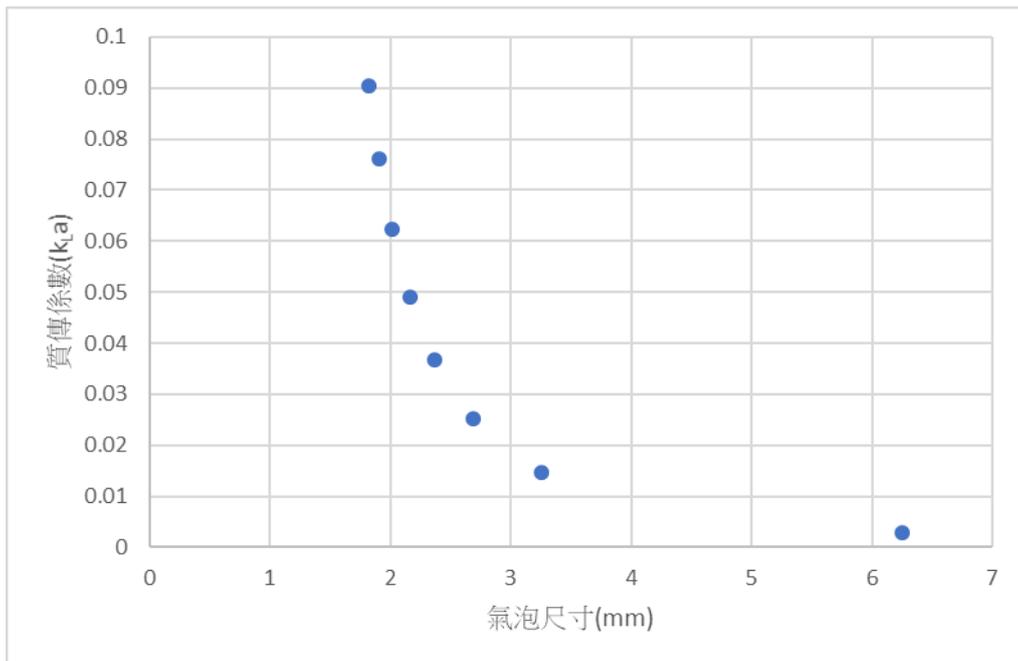


圖 4-3 所示攪拌提升狀態下質傳係數(kLa)與氣泡尺寸關係圖

4.3.2 混合原料的體積對氣泡尺寸、質傳係數等各項流體數值的影響

使用 Dyno Chem 運算程式的 Gas-liquid mixing 模組計算，在進行五元環狀碳酸酯製備反應時，在固定攪拌機轉數(750rpm)及 CO₂ 進料的體積流率(5L/min)的狀態下，進行反應放大，增加反應物之體積，對質傳係數造成的影響如圖(4-4)所示，隨著反應物之體積增加，質傳係數(k_La)也隨之下降，而對氣泡尺寸造成的影響如圖(4-5)所示，氣泡所受剪切力降低，氣泡尺寸也隨之變大，隨著反應物之體積增加，氣泡尺寸與質傳係數，呈現反比關係如圖(4-6)所示。

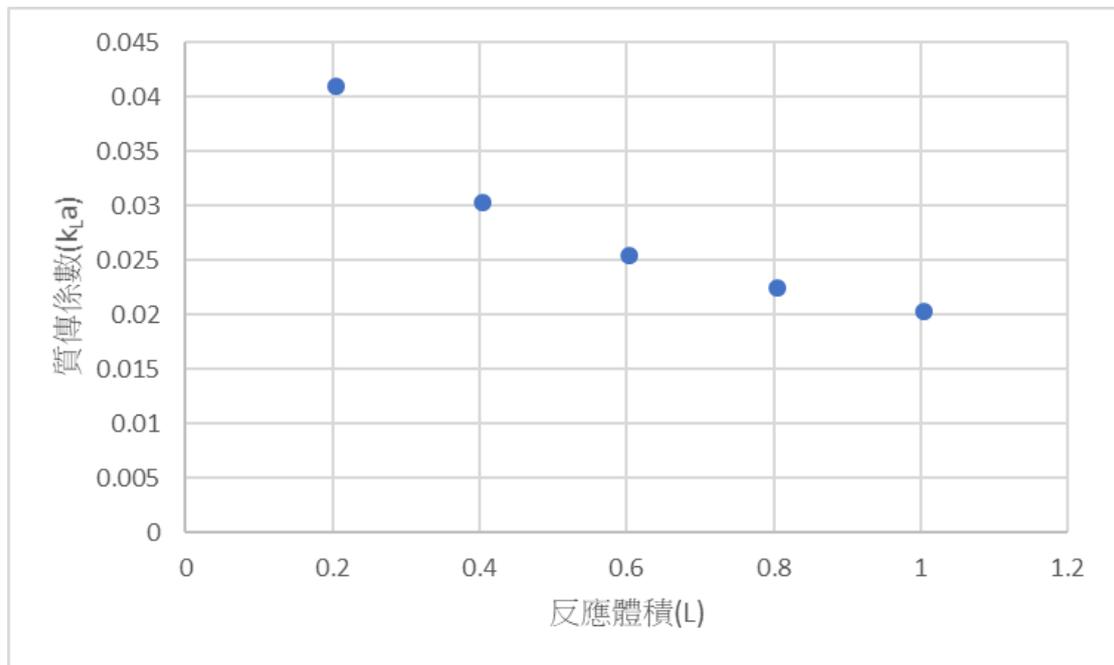


圖 4-4 反應物之體積與質傳係數(k_La)關係圖

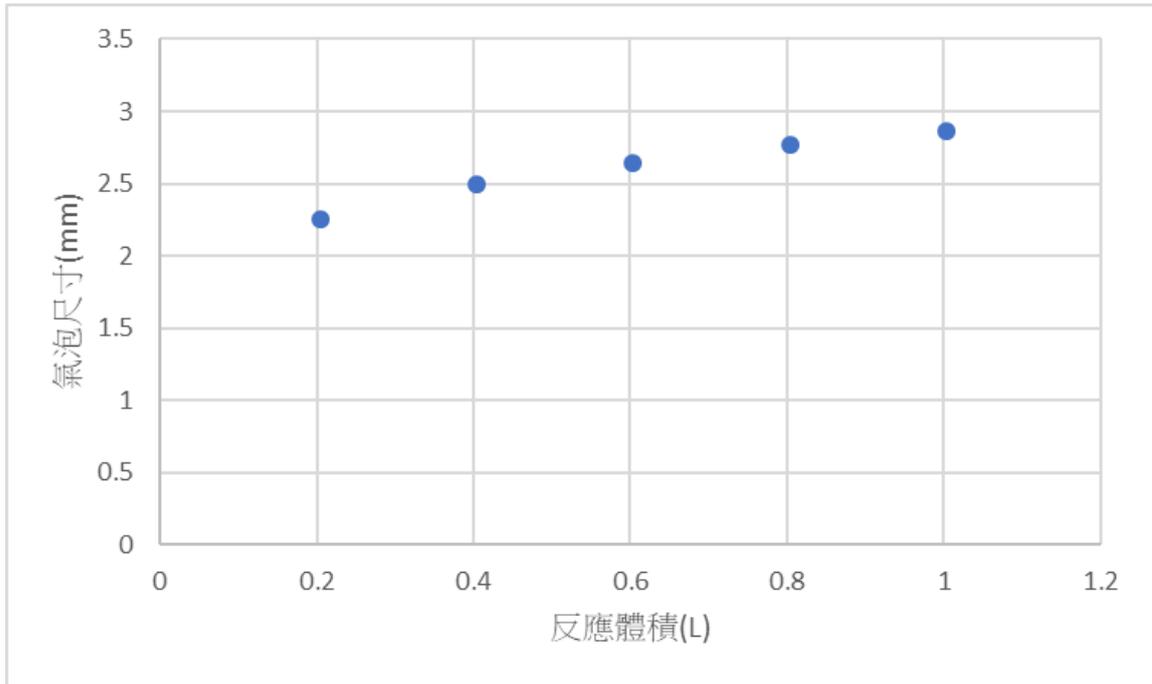


圖 4-5 反應物之體積與氣泡尺寸關係圖

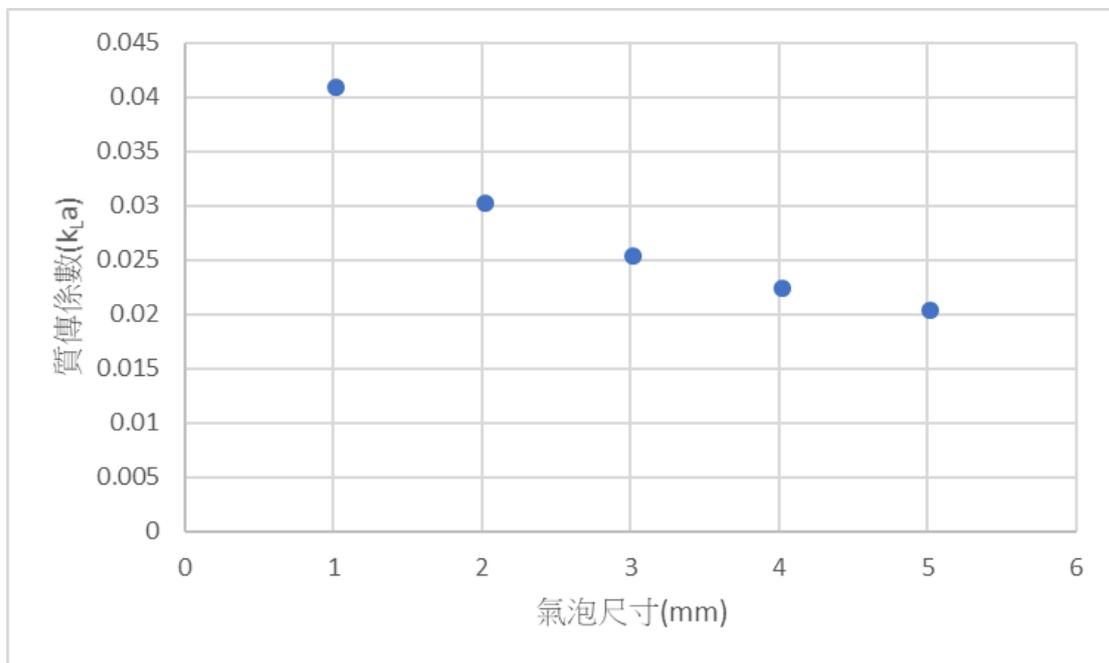


圖 4-6 所示反應物之體積增加狀態下質傳係數(k_{La})與氣泡尺寸關係圖

4.3.3 二氧化碳進料的體積流率對氣泡尺寸、質傳係數等各項流體數值的影響

使用 Dyno Chem 運算程式的 Gas-liquid mixing 模組計算，在進行五元環狀碳酸酯製備反應時，在固定攪拌機轉數(750rpm)及混合原料的體積(0.8L)的狀態下，對氣體進料閥進行調整，對質傳係數(k_{La})造成的影響如圖 (4-7)所示，隨著氣體流量的增加，質傳係數(k_{La})也隨之提升，而對於氣泡尺寸造成的影響如圖(4-8)所示，氣泡內之 CO_2 增加，氣泡尺寸也隨之變大，隨著氣體流量的增加，氣泡尺寸與質傳係數，呈現正比關係如圖(4-9)所示。

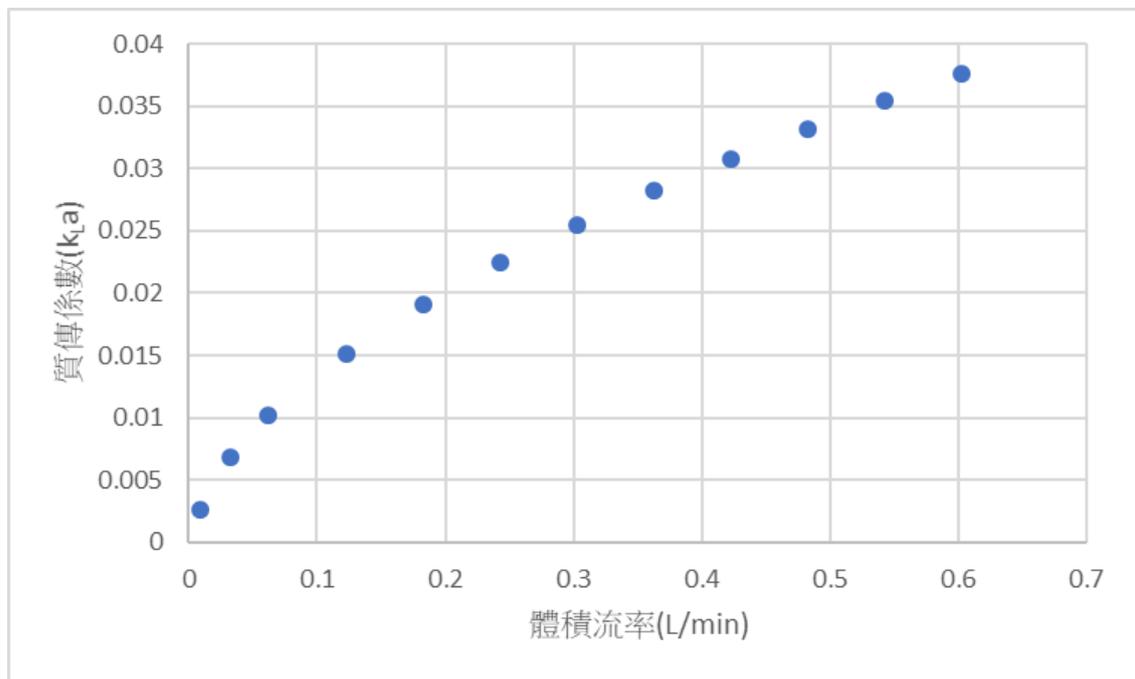


圖 4-7 氣體流量與質傳係數(k_{La})關係圖

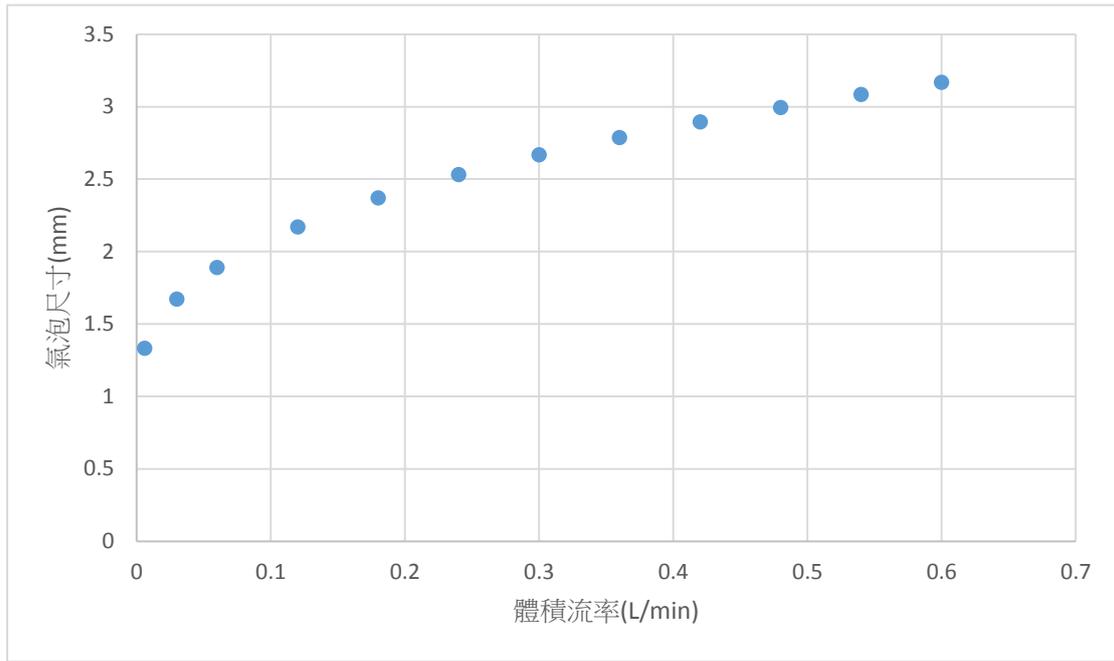


圖 4-8 氣體流量與氣泡尺寸關係圖

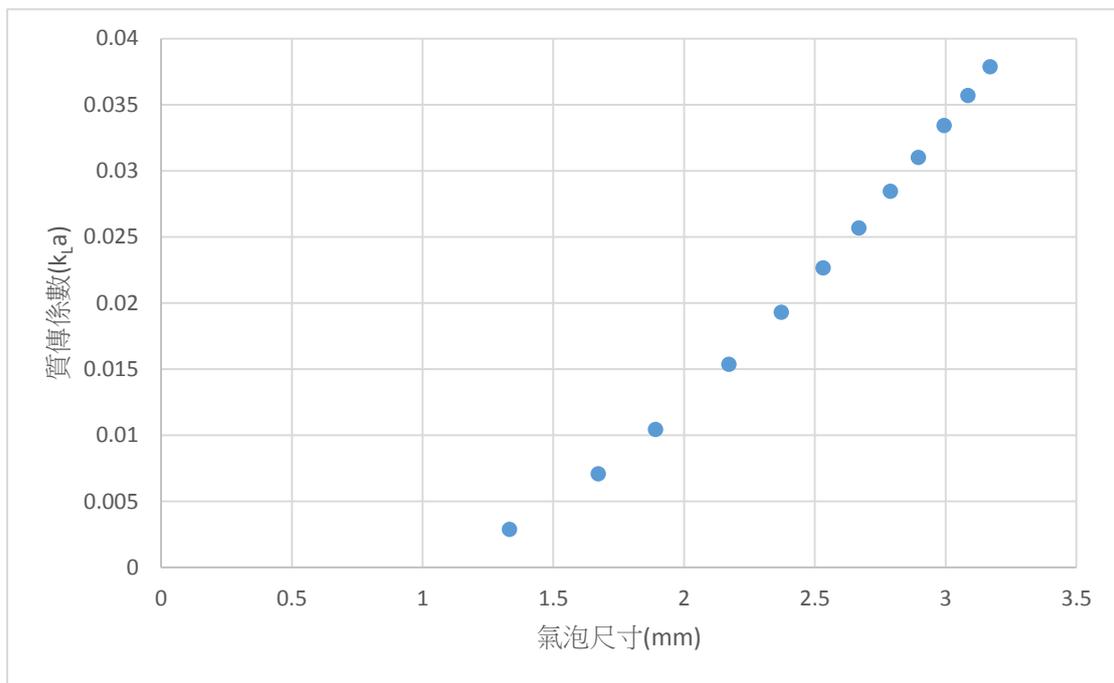


圖 4-9 所示氣體流量增加狀態下質傳係數與氣泡尺寸關係圖

4.4 氣泡尺寸、質傳係數對反應的影響

4.4.1 反應槽差異對氣泡尺寸、質傳係數的影響

在反應體積極現為 1L 之反應槽，進行五元環狀碳酸酯製備實驗，並將機械攪拌機轉數(rpm)和實驗中混合原料的體積(L)以及 CO₂ 進料的體積流率(L/min)等三個可以實驗變因，進行實驗參數分配，並將分配完的實驗參數組載入 Gas-liquid mixing 模組計算，進行氣泡尺寸和質傳係數(k_{La})進行數值計算，並將形成之數質，以氣泡尺寸為 X 軸，質傳係數(k_{La}) 為 Y 軸，製成分布圖如圖(4-10)所示。

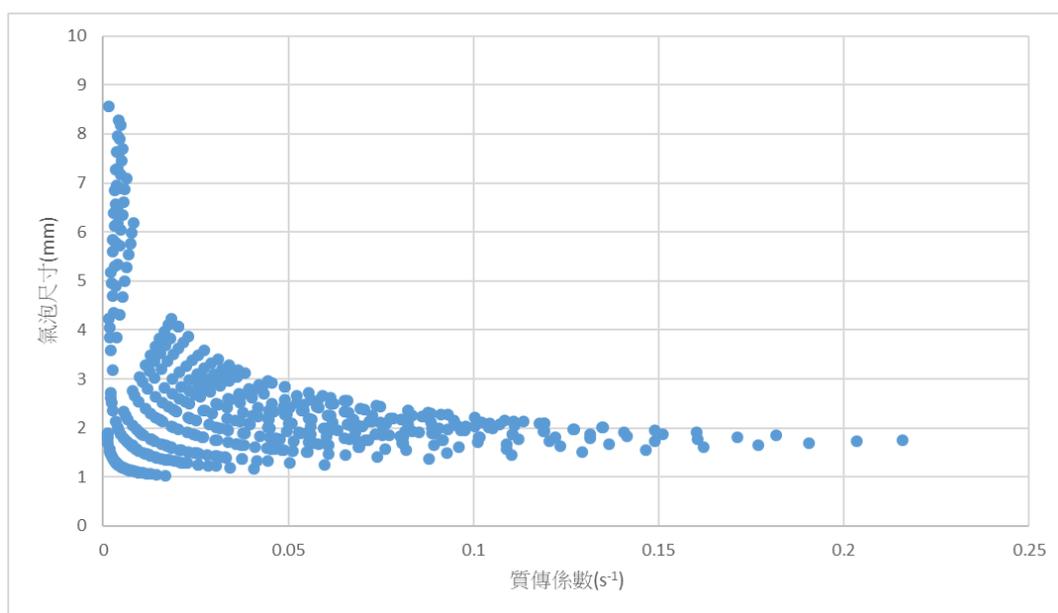


圖 4-10 小型反應槽的氣泡尺寸、質傳係數(k_{La})分布圖

現改以一個反應體積極現為 6L 之反應槽，進行五元環狀碳酸酯製備實驗，並將機械攪拌機轉數(rpm)和實驗中混合原料的體積(L)以及 CO₂ 進料的體積流率(L/min)等三個可以實驗變因，進行實驗參數分配，並將分配完的實驗參數組載入 Gas-liquid mixing 模組計算，進行氣泡尺寸和質傳係數(k_{La})進行數值計算，並將形成的數質，以氣泡尺寸為 X 軸，質傳係數(k_{La}) 為 Y 軸，製成分布圖如圖 4-11 所示。

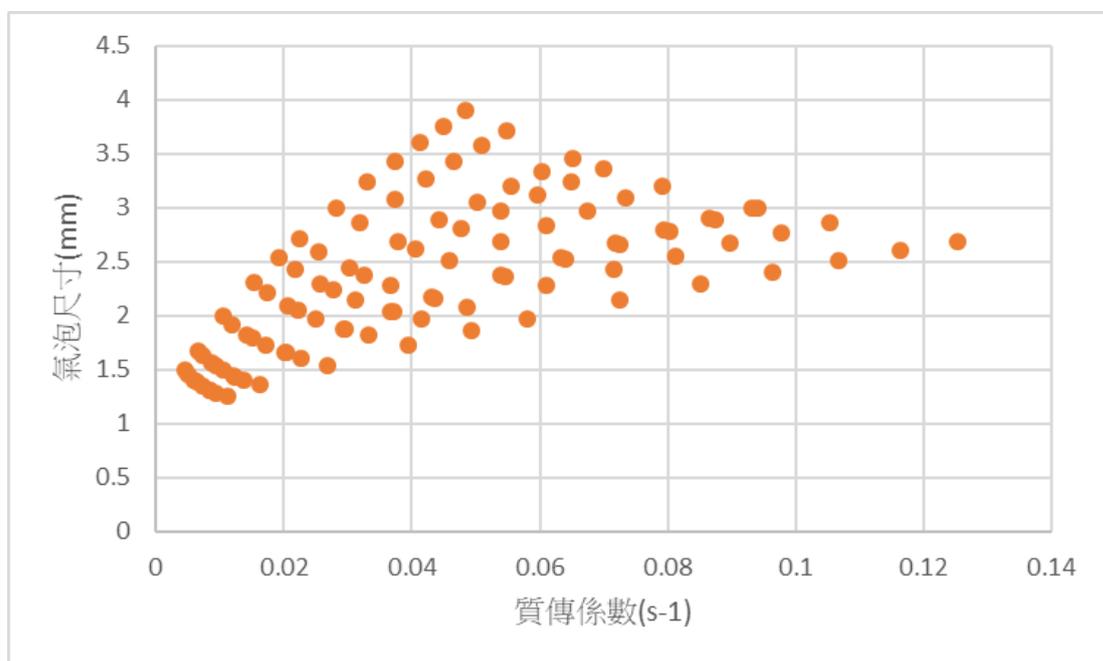


圖 4-11 大型反應槽的氣泡尺寸、質傳係數(k_{La})分布圖

將圖 4-10 與圖 4-11 進行重疊，可以發現在機械攪拌機轉數(rpm)和實驗中混合原料的體積(L)以及 CO₂ 進料的體積流率(L/min)三個可以實驗變因，在兩組實驗參數差異極大的狀態下，氣泡尺寸、質傳係數(k_La)分布圖，其分布的數質點大多重疊，如圖 4-12 所示，在相異的兩顆反應槽，都可以藉由調整機械攪拌機轉數(rpm)和實驗中混合原料的體積(L)以及 CO₂ 進料的體積流率(L/min)，達成相同的氣泡尺寸、質傳係數(k_La)之數值。

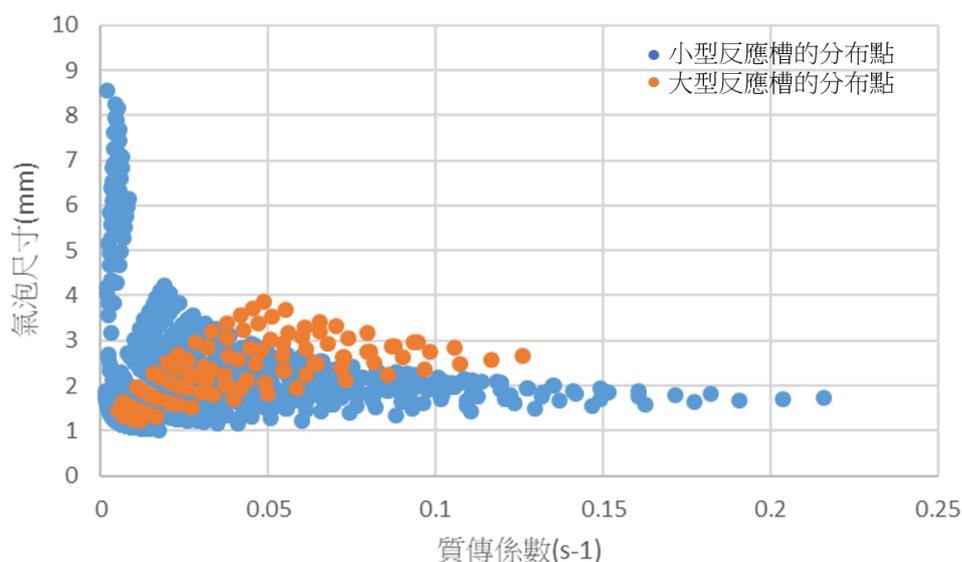


圖 4-12 小型、大型反應槽的分布點重疊圖

根據上圖 4-12，可以得知相異的反應器可以藉由調整反應條件，可以達到相同的氣泡尺寸、質傳係數(k_La)，相異的兩個反應器，藉由調整反應條件，在相似氣泡尺寸、質傳係數(k_La)的狀態下，進行五元環狀碳酸酯製備反應，反應完成後進行產率計算，可以到相近的產率，如圖 4-13 及表 4-5 所示。

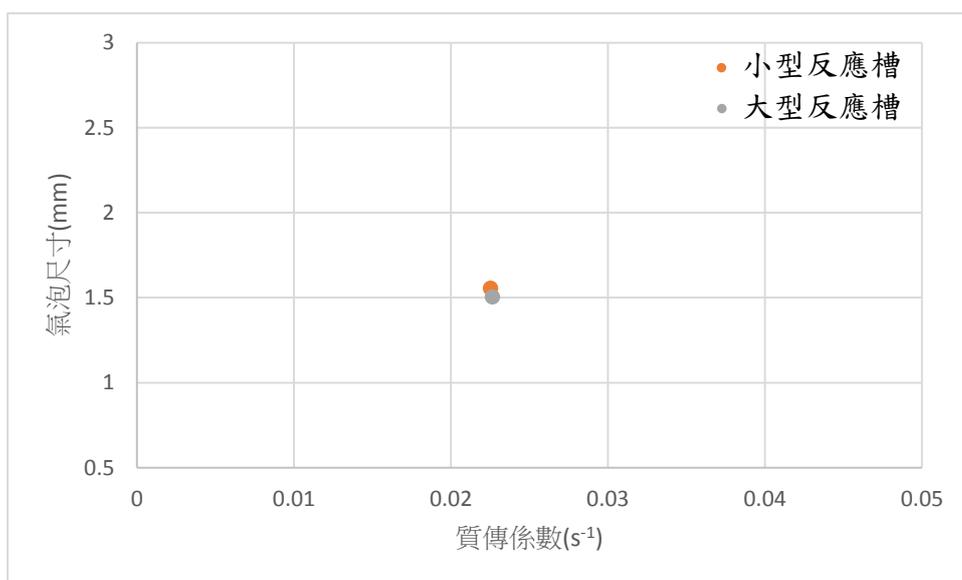


圖 4-13 小型、大型反應槽的反應參數氣泡尺寸、質傳係數(k_La)分布圖

表 4-5 小型、大型反應槽的反應參數對照表

反應槽	氣體流量 (L/min)	反應體積 (L)	攪拌轉速 (rpm)	質傳係數 (s ⁻¹)	氣泡尺寸 (mm)	產率 (%)
小型 反應槽	1	0.8	1500	0.02252	1.55610	65%
大型 反應槽	3	4	500	0.02264	1.50541	66%

4.4.2 五元環狀碳酸酯製程反應條件最佳化

在 Gas-liquid mixing 模組，將氣泡尺寸、質傳係數(k_{La})計算完成後，將機械攪拌機轉數(rpm)和實驗中混合原料的體積(L)以及 CO_2 進料的體積流率(L/min)的實驗參，帶入五元環狀碳酸酯製備實驗中，進行實驗，並將反應完成後五元環狀碳酸酯生成物進行產率分析，並將產率標示於該點上，如圖 4-14、圖 4-15 所示，根據下圖可以發現對反應有利條件時，發現如高的質傳係數、小的氣泡尺寸對反應有利之反應條件，其構成反應點會集中在一個區塊如圖 4-16 所示。

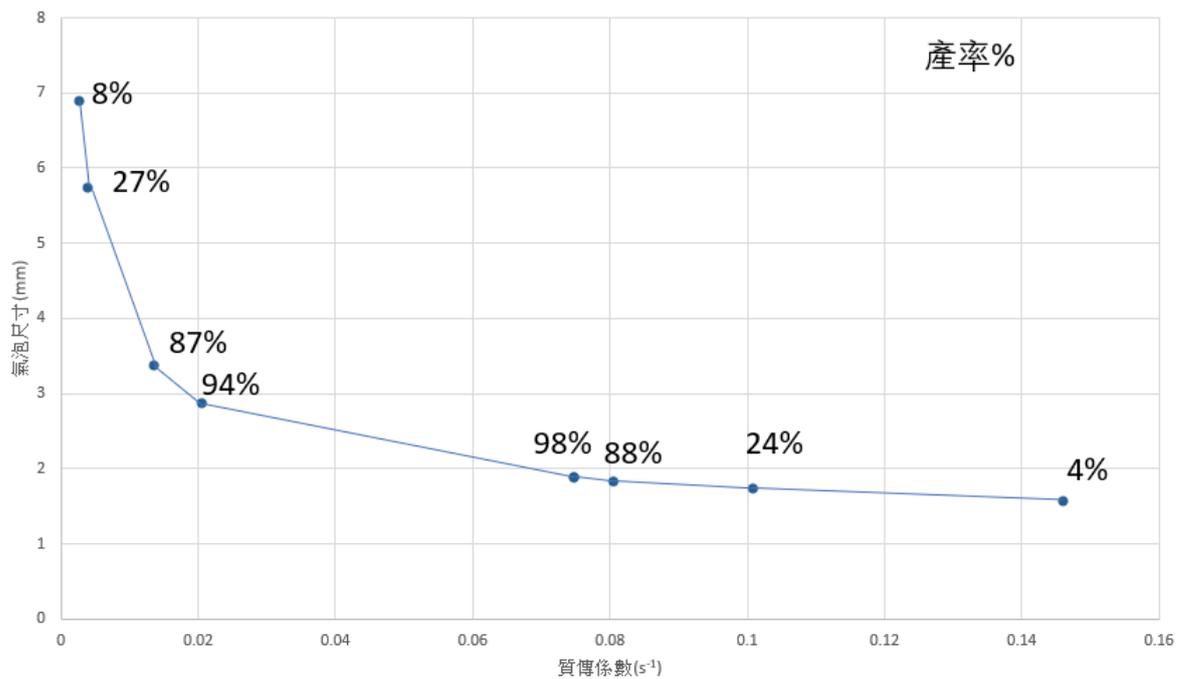


圖 4-14 氣泡尺寸、質傳係數(k_{La})與產率關係圖

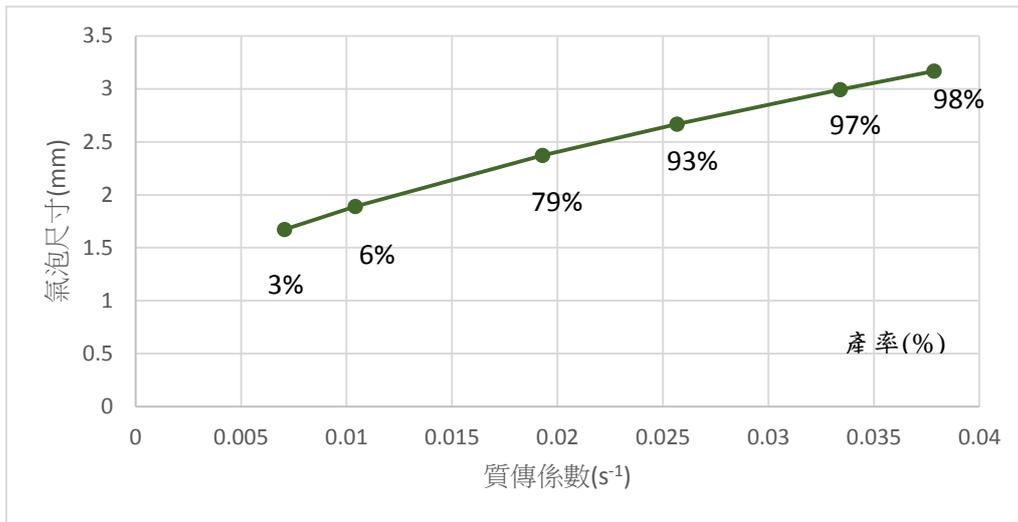


圖 4-15 氣泡尺寸、質傳係數(k_{La})與產率關係圖

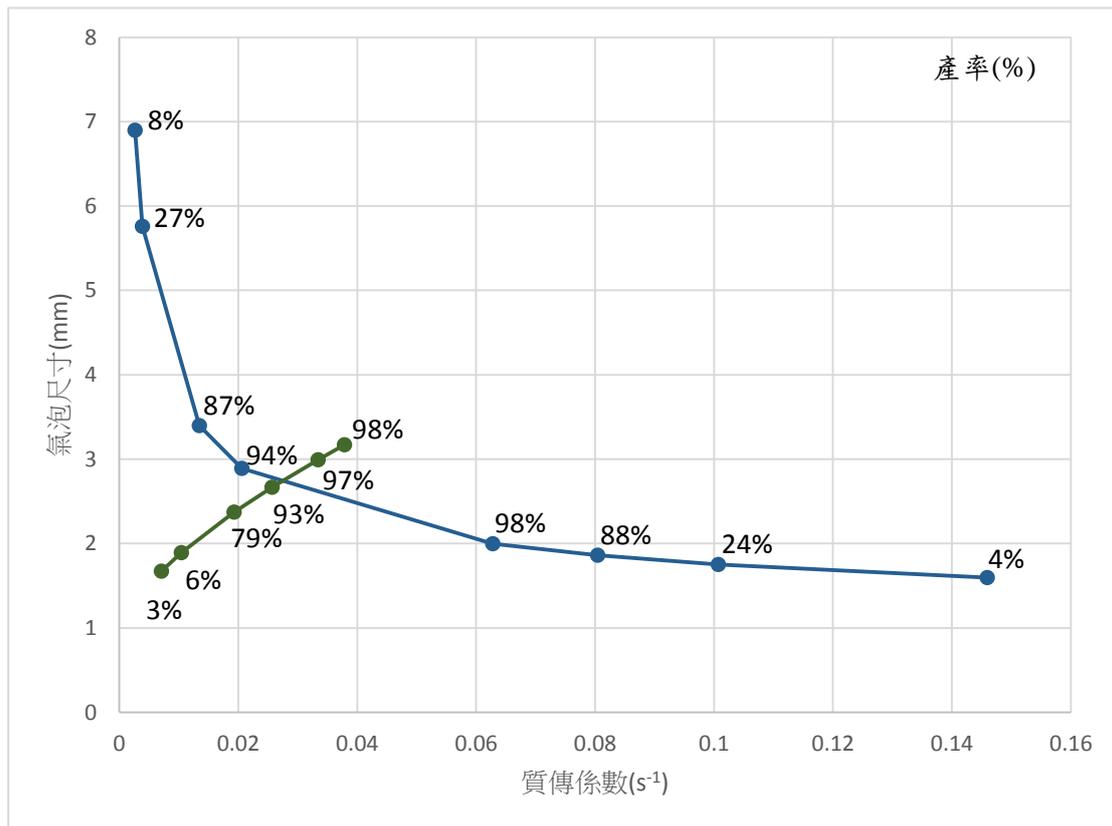


圖 4-16 氣泡尺寸、質傳係數(k_{La})與產率分布圖

第五章、結論

五元環狀碳酸酯製備實驗中，在小型反應器的實驗結果，藉由製程放大的過程，可以透過調整機械攪拌機轉數(rpm)、反應中混合原料的體積(L)和 CO₂ 進料的體積流率(L/min)，達成相似的氣泡尺寸和質傳係數。經由實驗結果驗證，發現相異的兩個反應器，在相似的氣泡尺寸和質傳係數的狀態下，相異的兩個反應器，進行五元環狀碳酸酯製備反應，可以到相近的產率。五元環狀碳酸酯合成的過程中，機械攪拌機轉數(rpm)和反應中混合原料的體積(L)以及 CO₂ 進料的體積流率(L/min)等三個可控制的變數，使反應過程具備較好氣泡尺寸、質傳速率，可在常壓反應條件達成五元環碳酸酯的製備。在尋找對反應有利條件時，發現如高的質傳係數、小的氣泡尺寸對反應有利之反應條件，如高的質傳係數、小的氣泡尺寸對反應有利之反應條件，構成反應點會集中在個區塊，尋找有效的反應區間，而這些具備反應轉化率區的發現，將會是五元環狀碳酸酯製備實驗中，最具商業價值的一部份。

參考文獻

1. 聯合國, 氣候變化框加公約. 2015.
2. Oliver Kreye, H.M.a.M.A.R.M., *Sustainable routes to polyurethane precursors*. 2015.6.
3. 馬振基、阮韶銘、張海瑞、羅國峰, 二氧化碳回收再利用之研究. 2003.10.
4. Kihara N, E.T., *Synthesis and properties of poly (hydroxy urethane) s*. 1993.
5. P. Schlack, I.G.F., 德國專利 676117 0 , 美國專利 2 136 928. 1938.
6. 馬振基, 高分子複合材料 (上冊). 2009.
7. 垣內弘, 環氧樹脂應用實務. 1992.
8. Holser, R.A., *Transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters*. 2007.4.
9. Michael North, R.P.a.C.Y., *Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂*. 2010.
10. GAO Zhiwen, X.L., CHEN Jing, XIA Chungu, Recent Advances in the Synthesis of Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide and Epoxides. 2008.
11. Shunhe, G.J.Z., The Research Progress in Preparation of Ethylene Carbonate Directly from CO₂ and Ethylene Oxide. 2002.
12. Dellar, W.J.K.D.V., *Catalytic Formation of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂ with Chromium Metalloporphyrinates*. 1994.
13. Nguyen*, R.L.P.S.T., *Chemical CO₂ Fixation: Cr(III) Salen Complexes as Highly Efficient Catalysts for the Coupling of CO₂ and Epoxides*. 2001.
14. Tao Chang, H.J., Lili Jin, Wenyuan Qiu, *Quaternary onium tribromide catalyzed cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide and epoxides*. 2006.
15. Xiao-Bing Lu, B.L., Yin-Ju Zhang, Yu-Zeng Tian, Yi-Ming Wang, Chen-Xi Bai, Hui Wang, and Rong Zhang, *Asymmetric Catalysis with CO₂: Direct Synthesis of Optically Active Propylene Carbonate from Racemic Epoxides*. 2004.
16. Kang, H.S.K.J.J.K.B.G.L.O.S.J.H.G.J.S.O., *Isolation of a Pyridinium Alkoxy Ion Bridged Dimeric Zinc Complex for the Coupling Reactions of CO₂ and Epoxides*. 2000.
17. Lee, H.S.K.J.Y.B.J.S.L.O.-S.K.P.J.S.D.L.S.-H., *Phosphine-bound zinc halide complexes for the coupling reaction of ethylene oxide and carbon dioxide*. 2005.
18. PASQUA, R.J.D., *Unusual Catalysis with Nickel(Q) Complexes*. 1973.
19. TETSUOT SUDAY, O.H., and TAKEOS AEGUS, *Copper(I) Cyanoacetate as a Carrier of Activated Carbon Dioxide*. 1976.

20. Fuwei Li, C.X., * Liwen Xu, Wei Sun and Gexin Chen, *A novel and effective Ni complex catalyst system for the coupling reactions of carbon dioxide and epoxides*. 2003.
21. Shi, Y.-M.S.W.-L.D.a.M., *Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes*. 2002.
22. Shi, J.-W.H.a.M., *Chemical Fixation of Carbon Dioxide by NaI/PPh₃/PhOH*. 2003.
23. Shi, Y.-M.S.W.-L.D.a.M., *Chemical Fixation of Carbon Dioxide Co-Catalyzed by a Combination of Schiff Bases or Phenols and Organic Bases*. 2004.
24. Shia, Y.-M.S.W.-L.D.a.M., *Phenol and Organic Bases Co-Catalyzed Chemical Fixation of Carbon Dioxide with Terminal Epoxides to Form Cyclic Carbonates*. 2002.
25. Deng, J.P.a.Y., *Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids*. 2001.
26. Vincenzo Calo', A.N., Antonio Monopoli, and Antonello Fanizzi, *Cyclic Carbonate Formation from Carbon Dioxide and Oxiranes in Tetrabutylammonium Halides as Solvents and Catalysts*. 2002.
27. Takashi Yano, H.M., Takahiro Koike, Hiroyasu Ishiguro, Hisashi Fujihara, Masakuni Yoshihara and Toshihisa Maeshima, *Magnesium oxide-catalysed reaction of carbon dioxide with an epoxide with retention of stereochemistry*. 1997.
28. Kazuya Yamaguchi, K.E., Tomoko Yoshida, Hisao Yoshida, and Kiyotomi Kaneda *Mg–Al Mixed Oxides as Highly Active Acid–Base Catalysts for Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides*. 1999.
29. Lin-Fei Xiao, F.-W.L., Chun-Gu Xia, *An easily recoverable and efficient natural biopolymer-supported zinc chloride catalyst system for the chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonate*. 2004.
30. Mercedes Alvaro, C.B., Debasish Das, Esther Carbonell, Hermenegildo García, *CO₂ fixation using recoverable chromium salen catalysts: use of ionic liquids as cosolvent or high-surface-area silicates as supports*. 2004.
31. Kozehgary, A.R.H.Y.H.a.G., *Silica grafted ammonium salts based on DABCO as heterogeneous catalysts for cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide and epoxides*. 2015.
32. Hongzhou Yang, Y.G., Youquan Deng* and Feng Shi, *Electrochemical activation of carbon dioxide in ionic liquid: synthesis of cyclic carbonates at mild reaction conditions*. 2002.

33. 張卉, *微生物工程*. 2008.
34. Smith, J.M., Middleton, J.C. and Van't Riet, K., , *BHRA Fluid Engineering* 1978.
35. V., G.-B.N., *Review of Measuring Methods and Results in Mass Transfer in Stirred Vessels Nonviscous Gas-Liquid*. 1979.
36. Cited by Pyle, F.a.R., p, *Chemical Engineering for the Food Industry*. 1991.
37. Nobuhiro Kihara .Takeshi Endo, *Solid-state Catalytic Incorporation of Carbon Dioxide into Oxirane-Polymer. Conversion of Poly(glycidyl methacrylate) to Carbonate-Polymer under Atmospheric Pressure*.1994