

東海大化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：李國禎 博士

$\gamma$ -丁內酯氫化觸媒之研究

Catalyst study for  $\gamma$ -butyrolactone hydrogenation

研究生：黃世昕 撰

中華民國一百零八年七月

## 摘要

1,4-丁二醇(BDO)是一種重要的化工原料，可用於生產四氫呋喃(THF)及聚對苯二甲酸二丁酯(PBT)等，其下游產品廣泛應用於工程塑膠、有機溶劑、農藥、增塑劑、皮革、纖維等民生用品。

本論文使用圓柱型銅鋅觸媒(Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)在固定床反應器中催化  $\gamma$ -丁內酯(GBL)之氫化反應以同時生成 1,4-丁二醇(BDO)、四氫呋喃(THF)及正丁醇，藉由改變進料流量、反應溫度、反應壓力、觸媒顆粒尺寸(包括原倍數、1/2、1/4)及 Pd 之添加，尋找出最適當的 1,4-丁二醇(BDO)生產條件。

在相同之實驗條件下，GBL 之轉化率與 BDO 產率會隨著觸媒顆粒之減小而明顯的提升，顯示此反應有很強的 internal diffusion resistance。隨溫度降低及壓力上升，GBL 轉化率會增加。在原倍數觸媒中添加 Pd，會明顯提升 GBL 轉化率且有很高之 BDO 選擇率，但在 1/4 觸媒(未添加 Pd 之情況)之轉化率已很接近平衡轉化率，所以可減少觸媒尺寸來取代 Pd 之添加。使用 1/4 倍數的 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒催化  $\gamma$ -丁內酯之氫化反應，有很高的 BDO 選擇率(>90%)。在 180°C 及 1000psi 下，得到最高之 BDO 產率為 87.32%。以 1/4 觸媒進行動力學分析，結果顯示  $\gamma$ -丁內酯在 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒上之氫化反應可以視為一級反應，其活化能為 29.5 kJ/mol。

本研究之觸媒以場發式電子顯微鏡(FE-SEM)、X 能量散譜儀(EDS)、表面積與孔洞分析儀(BET)、X 光繞射儀(XRD)、感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)加以分析，以探討觸媒之特性和其催化性能之關聯性。

## Abstract

1,4-Butanediol (BDO) is an industrially important chemical. It can be used to produce tetrahydrofuran (THF), polybutylene terephthalate (PBT).

This thesis used a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with cylindrical shape to catalyse  $\gamma$ -butyrolactone hydrogenation in a packed bed reactor for producing BDO, tetrahydrofuran (THF) and n-butanol. We changed feed flow rate, reaction temperature, reaction pressure, catalyst particle size, and Pd addition, in order to find the optimum conditions for producing 1,4-butanediol (BDO) were found.

GBL conversion and BDO yield increased significantly with the decrease of catalyst particle size, indicating that the reaction affected strongly by internal diffusion resistance. GBL conversion increased with decreasing temperature and with increasing pressure. The addition of Pd to the catalyst with the original size increased GBL conversion significantly. The conversion of the catalyst with 1/4 size (without Pd addition) was very close to the equilibrium conversion, therefore, catalyst particle size reduction can be used instead of Pd addition. Maximum BDO yield of 87.32% was obtained at 180°C and 1000psig. The catalyst with 1/4 size had high BDO selectivity (>90%). Reaction kinetics analysis of the catalyst with 1/4 size indicated that the  $\gamma$ -butyrolactone hydrogenation on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst can be regarded as a first-order reaction with an activation energy of 29.5 kJ/mol.

The catalyst was examined with FE-SEM, EDS, BET, XRD and ICP-AES.

## 致謝

感謝指導教授李國禎博士於實驗上的指導與督促，遇到問題適時的給予建議幫助我解決問題，使我的論文得以順利完成，且在東海化材所完成學業，在此致上最深的謝意。

同時感謝我的父母，在求學的路途上給予我精神以及經濟上的支持，使我能於一個無憂環境下，順利完成學業。

感謝實驗室學長游哲瑋、學姊李芄瑄、學姊林曉筠、同學高鈺植及學妹許家馨在實驗中共同討論，遇到困難一起解決問題。

最後，謹以此論文之研究成果獻給關愛我的所有家人、師長及朋友同學，感謝。

# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	III
致謝.....	IV
目錄.....	V
表目錄.....	IX
圖目錄.....	XI
第一章 緒論.....	1
1.1 研究動機 <sup>[1-3]</sup> .....	1
1.2 1,4-丁二醇(BDO)簡介 <sup>[4, 5]</sup> .....	2
1.3 $\gamma$ -丁內酯(GBL)簡介 <sup>[4, 5]</sup> .....	4
1.4 四氫呋喃(THF)簡介 <sup>[4, 5]</sup> .....	6
第二章 文獻回顧.....	8
2.1 $\gamma$ -丁內酯(GBL)氫化反應.....	8
2.2 1,4-丁二醇的製程方法 <sup>[3-5]</sup> .....	10
2.2.1 Reppe 法 <sup>[3-5]</sup> .....	11
2.2.2 丁二烯法 <sup>[3-5]</sup> .....	12
2.2.3 環丙烷法 <sup>[3-5]</sup> .....	13
2.2.4 順酐法(maleic anhydride process) <sup>[3-5, 11]</sup> .....	14

2.3 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒簡介 .....	16
第三章 實驗系統 .....	17
3.1 實驗材料 .....	17
3.1.1 實驗藥品 .....	17
3.1.2 實驗氣體 .....	18
3.1.3 實驗儀器 .....	18
3.2 觸媒製備 .....	19
3.3 $\gamma$ -丁內酯氫化反應 .....	21
3.4 反應物與產物之定性、定量分析 .....	23
3.4.1 氣相層析分析法 .....	23
3.4.2 定性分析 .....	25
3.4.3 定量分析 .....	26
3.5 熱場發射掃描是電子顯微鏡(FE-SEM) .....	29
3.6 能量散佈分析儀(EDS) .....	30
3.7 表面積與孔洞分析實驗(BET) .....	32
3.7.1 BET 表面積之測定原理 .....	32
3.7.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗 .....	33
3.8 X 射線粉末繞射儀(XRD) .....	34
3.9 感應耦合電漿電子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析 .....	36

第四章 實驗結果與討論 .....	37
4.1 $\gamma$ -丁內酯氫化反應 .....	37
4.2 反應溫度對 $\gamma$ -丁內酯氫化反應之影響(Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒) 38	
4.2.1 進料流量 2(g/hr)、壓力 600psi、完整觸媒( $d_p$ :5.4mm) .....	40
4.2.2 進料流量 2(g/hr)、壓力 600psi、1/2 觸媒( $d_p$ :4.3mm)	42
4.2.3 進料流量 2(g/hr)、壓力 600psi、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)	44
4.2.4 進料流量 2(g/hr)、壓力 400psi、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)	46
4.2.5 進料流量 3(g/hr)、壓力 400psi、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)	48
4.2.6 進料流量 4(g/hr)、壓力 400psi、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)	50
4.2.7 進料流量 5(g/hr)、壓力 400psi、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)	52
4.3 反應壓力對 $\gamma$ -丁內酯氫化反應之影響(Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒) 54	
4.3.1 進料流量 2(g/hr)、溫度 180°C、完整觸媒( $d_p$ :5.4mm) .....	54
4.3.2 進料流量 2(g/hr)、溫度 180°C、1/2 觸媒( $d_p$ :4.3mm)	57
4.3.3 進料流量 2(g/hr)、溫度 180°C、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)	59
4.4 觸媒大小對氫化反應之影響( $d_p$ : 5.4mm、4.3mm、3.4mm) 61	
4.4.1 進料流量 2(g/hr)、壓力 600psi .....	61
4.4.2 進料流量 2(g/hr)、溫度 180°C .....	64

4.5	進料流量對 $\gamma$ -丁內酯氫化反應之影響(Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒)	68
4.5.1	壓力 400psi、溫度 170°C、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)	68
4.5.2	壓力 400psi、溫度 175°C、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)	70
4.5.3	壓力 400psi、溫度 180°C、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)	72
4.5.4	壓力 400psi、溫度 185°C、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)	74
4.5.5	壓力 400psi、溫度 190°C、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)	76
4.6	Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 與 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pd 對 $\gamma$ -丁內酯氫化之影響	78
4.7	$\gamma$ -丁內酯氫化反應之動力學分析	81
4.8	觸媒分析	87
4.8.1	BET 表面積與孔洞分析	87
4.8.2	EDS (X 能量散譜儀)分析	90
4.8.3	X 射線粉末繞射儀(XRD)	94
4.8.4	感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析	95
4.8.5	FE-SEM(場發式電子顯微鏡)分析結果	96
第五章	結論與建議	102
第六章	參考文獻	105

## 表目錄

表 2-1 生產 BDO 之優缺點整理 <sup>[3-5]</sup> .....	15
表 3-1 氣相層析儀之分析條件 .....	24
表 3-2 $\gamma$ -丁內酯氣相層析儀滯留時間 .....	25
表 4-1 在 600psi 溫度與平衡轉化率之關係 .....	39
表 4-2 在 400°C 壓力與平衡轉化率之關係 .....	39
表 4-3 溫度對氫化反應之影響(完整觸媒) .....	40
表 4-4 溫度對氫化反應之影響(1/2 觸媒) .....	42
表 4-5 溫度對氫化反應之影響(1/4 觸媒) .....	44
表 4-6 溫度對氫化反應之影響(進料流量 2(g/hr)) .....	46
表 4-7 溫度對氫化反應之影響(進料流量 3(g/hr)) .....	48
表 4-8 溫度對氫化反應之影響(進料流量 4(g/hr)) .....	50
表 4-9 溫度對氫化反應之影響(進料流量 5(g/hr)) .....	52
表 4-10 壓力對氫化反應之影響(完整觸媒) .....	55
表 4-11 壓力對氫化反應之影響(1/2 觸媒) .....	57
表 4-12 壓力對氫化反應之影響(1/4 觸媒) .....	59
表 4-13 固定壓力 600psi 改變 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒大小對氫化反應之 影響 .....	62

表 4-14 固定溫度 180°C 改變 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒大小對氫化反應之影響.....	65
表 4-15 進料流量對氫化反應之影響(溫度 170°C).....	68
表 4-16 進料流量對氫化反應之影響(溫度 175°C).....	70
表 4-17 進料流量對氫化反應之影響(溫度 180°C).....	72
表 4-18 進料流量對氫化反應之影響(溫度 185°C).....	74
表 4-19 進料流量對氫化反應之影響(溫度 190°C).....	76
表 4-20 觸媒大小及添加 Pd 對氫化反應之影響 .....	79
表 4-21 在 400psi 下 K <sub>p</sub> 與溫度之關係 .....	82
表 4-22 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.4mm)觸媒之 GBL 氫化反應速率常數表 .....	85
表 4-23 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之 BET 分析數據.....	87
表 4-24 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之觸媒組成(還原前).....	91
表 4-25 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之觸媒組成(還原後).....	91
表 4-26 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之觸媒組成(5.4mm 反應時間 54hr).....	92
表 4-27 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之觸媒組成(4.3mm 反應時間 156hr).....	92
表 4-28 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之觸媒組成(3.4mm 反應時間 240hr).....	93
表 4-29 觸媒中金屬比例 .....	95

## 圖目錄

圖 1-1 1,4-丁二醇結構式.....	2
圖 1-2 1,4-丁二醇(BDO)衍生之產品.....	3
圖 1-3 $\gamma$ -丁內酯結構式.....	4
圖 1-4 $\gamma$ -丁內酯(GBL)衍生之產品.....	5
圖 1-5 四氫呋喃結構式.....	6
圖 1-6 四氫呋喃(THF)衍生之產品.....	7
圖 2-1 $\gamma$ -丁內酯氫化反應機構 <sup>[6, 7]</sup> .....	8
圖 2-2 1,4-丁二醇之生產方法.....	10
圖 3-1 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒.....	19
圖 3-2 觸媒還原系統.....	20
圖 3-3 固定床反應系統.....	22
圖 3-4 GC 裝置示意圖.....	24
圖 3-5 $\gamma$ -丁內酯氣相層析儀滯留時間圖.....	25
圖 3-6 四氫呋喃(THF)之校正曲線.....	27
圖 3-7 正丁醇(N-Butanol)之校正曲線.....	27
圖 3-8 $\gamma$ -丁內酯(GBL)之校正曲線.....	28
圖 3-9 1,4-丁二醇(BDO)之校正曲線.....	28
圖 3-10 X 光繞射分析原理示意圖.....	35

圖 4-1 $\gamma$ -丁內酯氫化反應式.....	38
圖 4-2 壓力 600psi 下溫度對轉化率及 BDO 選擇率之影響(完整觸媒).....	41
圖 4-3 壓力 600psi 下溫度對產率之影響(完整觸媒).....	41
圖 4-4 壓力 600psi 下溫度對轉化率及 BDO 選擇率之影響(1/2 觸媒).....	43
圖 4-5 壓力 600psi 下溫度對產率之影響(1/2 觸媒).....	43
圖 4-6 壓力 600psi 下溫度對轉化率及 BDO 選擇率之影響(1/4 觸媒).....	45
圖 4-7 壓力 600psi 下溫度對產率之影響(1/4 觸媒).....	45
圖 4-8 壓力 400psi 下溫度對轉化率及 BDO 選擇率之影響(進料流量 2g/hr).....	47
圖 4-9 壓力 400psi 下溫度對產率之影響(進料流量 2g/hr).....	47
圖 4-10 壓力 400psi 下溫度對轉化率及 BDO 選擇率之影響(進料流 料 3g/hr).....	49
圖 4-11 壓力 400psi 下溫度對產率之影響(進料流量 3g/hr).....	49
圖 4-12 壓力 400psi 下溫度對轉化率及 BDO 選擇率之影響(進料流 量 4g/hr).....	51
圖 4-13 壓力 400psi 下溫度對產率之影響(進料流量 4g/hr).....	51

圖 4-14 壓力 400psi 下溫度對轉化率及 BDO 選擇率之影響(進料流 量 5g/hr).....	53
圖 4-15 壓力 400psi 下溫度對產率之影響(進料流量 5g/hr).....	53
圖 4-16 溫度 180°C 下壓力對轉化率及 BDO 選擇率之影響(完整觸 媒).....	56
圖 4-17 溫度 180°C 下壓力對產率之影響(完整觸媒).....	56
圖 4-18 溫度 180°C 下壓力對轉化率及 BDO 選擇率之影響(1/2 觸媒) .....	58
圖 4-19 溫度 180°C 下壓力對產率之影響(1/2 觸媒).....	58
圖 4-20 溫度 180°C 下壓力對轉化率及 BDO 選擇率之影響(1/4 觸媒) .....	60
圖 4-21 溫度 180°C 下壓力對產率之影響(1/4 觸媒).....	60
圖 4-22 改變 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒大小之轉化率比較(壓力 600psi)...	63
圖 4-23 改變 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒大小之產率比較(壓力 600psi).....	63
圖 4-24 改變 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒大小之轉化率比較(溫度 180°C)....	66
圖 4-25 改變 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒大小之轉化率比較(溫度 180°C)....	67
圖 4-26 進料流量對轉化率之影響(溫度 170°C).....	69
圖 4-27 進料流量對產率之影響(溫度 170°C).....	69
圖 4-28 進料流量對轉化率之影響(溫度 175°C).....	71

圖 4-29 進料流量對產率之影響(溫度 175°C).....	71
圖 4-30 進料流量對轉化率之影響(溫度 180°C).....	73
圖 4-31 進料流量對產率之影響(溫度 180°C).....	73
圖 4-32 進料流量對轉化率之影響(溫度 185°C).....	75
圖 4-33 進料流量對產率之影響(溫度 185°C).....	75
圖 4-34 進料流量對轉化率之影響(溫度 190°C).....	77
圖 4-35 進料流量對產率之影響(溫度 190°C).....	77
圖 4-36 不同觸媒對轉化率之影響.....	80
圖 4-37 不同觸媒對產率之影響.....	80
圖 4-38 溫度 170°C 下 $\gamma$ -丁內酯氫化反應之反應數據圖.....	83
圖 4-39 溫度 175°C 下 $\gamma$ -丁內酯氫化反應之反應數據圖.....	83
圖 4-40 溫度 180°C 下 $\gamma$ -丁內酯氫化反應之反應數據圖.....	84
圖 4-41 溫度 185°C 下 $\gamma$ -丁內酯氫化反應之反應數據圖.....	84
圖 4-42 溫度 190°C 下 $\gamma$ -丁內酯氫化反應之反應數據圖.....	85
圖 4-43 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.4mm)觸媒之 GBL 氫化反應活化能圖.....	86
圖 4-44 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒吸脫附等溫曲線圖(反應前).....	88
圖 4-45 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒吸脫附等溫曲線圖(反應後).....	88
圖 4-46 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒孔洞分布圖(反應前).....	89
圖 4-47 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒孔洞分布圖(反應後).....	89

圖 4-48 還原前 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之 EDS 圖 .....	91
圖 4-49 還原後 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之 EDS 圖 .....	91
圖 4-50 反應後 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒(5.4mm)之 EDS 圖 .....	92
圖 4-51 反應後 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒(4.3mm)之 EDS 圖 .....	92
圖 4-52 反應後 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒(3.4mm)之 EDS 圖 .....	93
圖 4-53 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒還原前後及反應後之 XRD 圖 .....	94
圖 4-54 還原前 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒 SEM 圖(X30000).....	97
圖 4-55 還原後 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒 SEM 圖(X30000).....	97
圖 4-56 反應後 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒(5.4mm)SEM 圖(X30000).....	98
圖 4-57 反應後 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒(4.3mm)SEM 圖(X30000).....	98
圖 4-58 反應後 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒(3.4mm)SEM 圖(X30000).....	99
圖 4-59 還原前 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒 SEM 圖(X5000).....	99
圖 4-60 還原後 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒 SEM 圖(X5000).....	100
圖 4-61 反應後 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒(5.4mm)SEM 圖(X5000).....	100
圖 4-62 反應後 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒(4.3mm)SEM 圖(X5000).....	101
圖 4-63 反應後 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒(3.4mm)SEM 圖(X5000).....	101

# 第一章 緒論

## 1.1 研究動機<sup>[1-3]</sup>

1,4-丁二醇(BDO)為石化工業的重要原料，廣泛運用在工業上，常用作聚合物中間體、有機溶劑，如作為聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚對苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等熱塑性聚合物的原料，隨著對這些聚合物的消費增加，全球對 1,4-丁二醇(BDO)的需求也隨之增長。

傳統的 1,4-丁二醇(BDO)是以原油作為原料來生產，根據國際能源署(IEA)的資料，2019 年原油需求量突破每天 1 億桶，而全球的原油儲量有限，故我們需要尋找石化原料的替代品，以減低對石化原料的依賴，隨著生物煉製的發展，生物琥珀酸為原料取代石油來生產 C<sub>4</sub> 化合物已引起關注。

實驗室學姊以琥珀酸當反應物氫化成 BDO，使用 Pd@SiO<sub>2</sub> 觸媒，在 140°C、1100psi 下，反應 24 小時可得最高  $\gamma$ -丁內酯 GBL 產率為 84.66 %<sup>[3]</sup>，她的 BDO 產率不理想，所以我們嘗試將反應分為兩段，先將琥珀酸氫化為 GBL，再將 GBL 氫化成 BDO。

因此本研究使用琥珀酸的中間產物  $\gamma$ -丁內酯當反應物，在連續式固定床反應器進行氫化反應，探討觸媒顆粒大小改變、反應溫度、壓力、進料流量及 Pd 之添加對銅鋅觸媒催化  $\gamma$ -丁內酯之氫化反應的轉化率與 BDO 選擇率的影響。

## 1.2 1,4-丁二醇(BDO)簡介<sup>[4, 5]</sup>

1,4-丁二醇(1,4-butanediol) 是丁二醇異構體之一，是丁烷的末端二羥基取代物，分子量為 90.12 g/mole，化學式為  $C_4H_{10}O_2$ ，結構式如圖 1-1 所示，密度 1.010 g/cm<sup>3</sup>，熔點及沸點分別是 20°C 及 230°C，室溫下為無色黏稠液體，具有很強的反應活性，能進行氧化、脫水、置換、聚合、氯化、酯化、鹵代等多種化學反應，生成一系列重要的化工產品。



圖 1-1 1,4-丁二醇結構式

BDO 是一種重要的有機和化工原料，廣泛用於醫藥、化工、紡織、造紙、汽車和日用化工領域。由 BDO 可生產四氫呋喃(THF)、聚對苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、 $\gamma$ -丁內脂(GBL) 和聚氨酯樹脂(PU Resin)等，以及當作溶劑、增濕劑、增塑劑及聚氨酯合成中的鏈增長劑和交聯劑，產品分佈如圖 1-2 所示。

PBT 為性能優良的工程塑膠，它是半結晶材料，有非常好的化學穩定性、機械強度、電絕緣特性、耐藥品性和耐油性。透過改性滿足不同產品的要求，廣泛應用於電子電器、汽車零件、機械設備等領域。

PBS 為可生物降解聚合物，綜合性能佳，耐熱程度好，改性後耐熱溫度可超過 100°C，克服其他生物降解塑料(PLA、PCL、PHA)耐熱溫度低的缺點。PBS 以丁二酸、丁二醇為主要原料，可實現綠色循環經濟。隨著下游產品的發展，BDO 的需求量也逐漸增加。

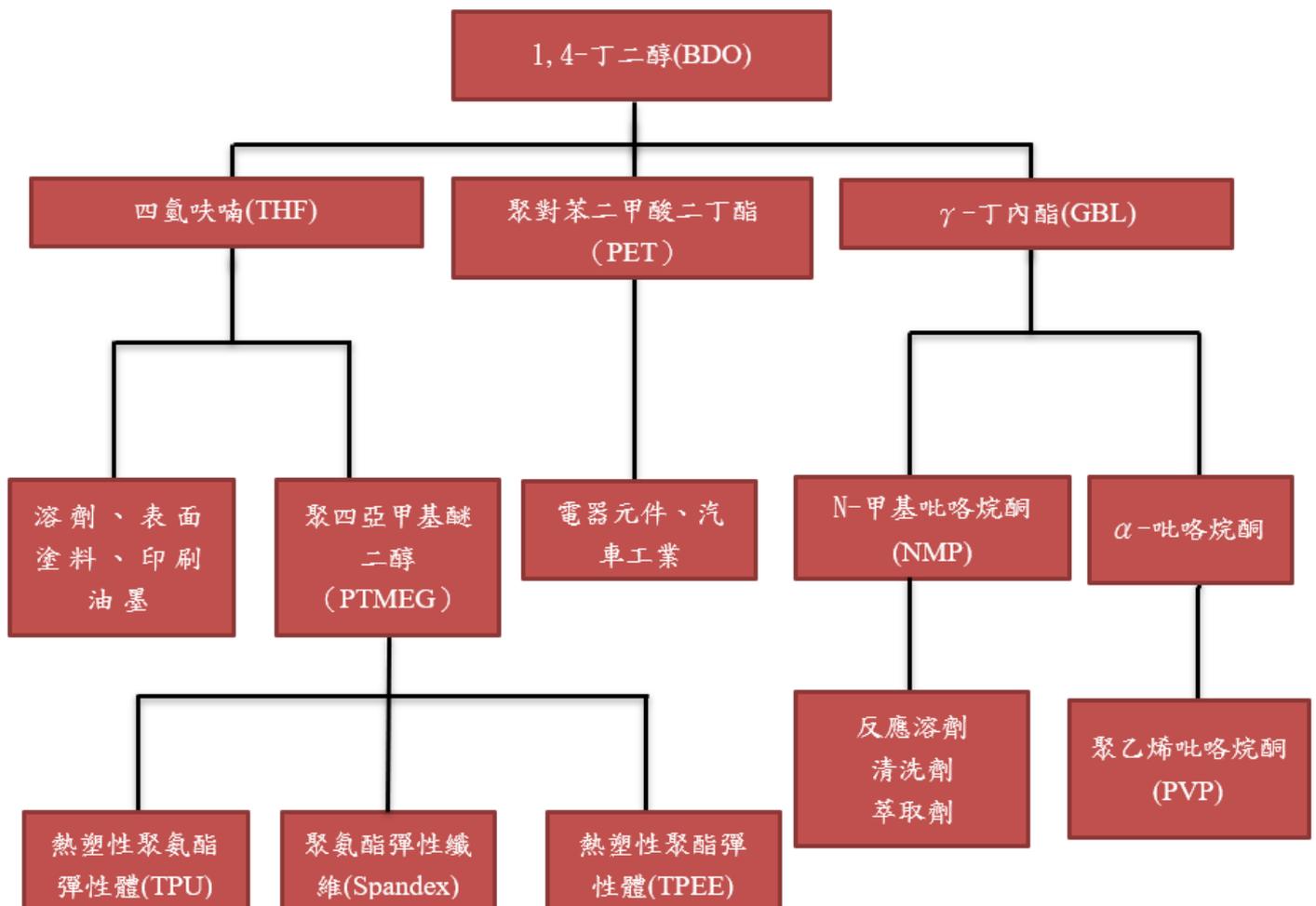


圖 1-2 1,4-丁二醇(BDO)衍生之產品

### 1.3 $\gamma$ -丁內酯(GBL)簡介<sup>[4, 5]</sup>

$\gamma$ -丁內酯( $\gamma$ -Butyrolactone), 簡稱 GBL 是一種易潮解的無色油狀液體, 分子量為 86.09 g/mole, 化學式為  $C_4H_6O_2$ , 結構式如圖 1-3 所示, 密度為 1.1286 g/cm<sup>3</sup>, 熔點及沸點分別是 -43.53 °C 及 204 °C, 具有獨特芳香氣味。

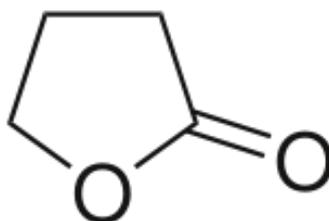


圖 1-3  $\gamma$ -丁內酯結構式

$\gamma$ -丁內酯是一種無毒、使用管理安全方便的高沸點溶劑, 具有溶解力強, 電導率高, 穩定性好等特徵, 可溶解大多數低分子量之聚合物及部份高分子聚合物, 常作為溶劑、萃取劑和吸收劑, 是一種重要的有機合成中間體, 廣泛應用於生醫材料、醫藥、農藥、合成樹脂助劑、食品飼料添加劑、染顏料等領域, 產品分布如圖 1-4 所示。

$\gamma$ -丁內酯在石油加工中可用作丁二烯、芳烴、醇類和高級潤滑脂的萃取劑。在化纖行業中用作丙烯腈纖維的紡絲溶劑, 是羊毛、尼龍、丙烯腈等纖維的染色助劑。醫藥產業用作麻醉劑及鎮靜藥治療癲癇、腦出血和高血壓, 也可當作 X 射線造影劑、合成抗菌新藥環丙沙星和干擾素等。合成樹脂工業可用作聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯的溶劑、

聚氟乙烯的分散劑、樹脂的染色改性劑、抗氧化劑、增塑劑等。在有機合成中，GBL 也有廣泛的用途，它是合成  $\alpha$ -吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、乙烯基吡咯烷酮、 $\alpha$ -乙酰基- $\gamma$ -丁內酯、環丙胺等的原料，是合成殺蟲劑、除草劑、環丙沙星、維生素 B1、葉綠素等的中間體，還用於合成氣苯氧基類除草劑，植物生長調節劑。

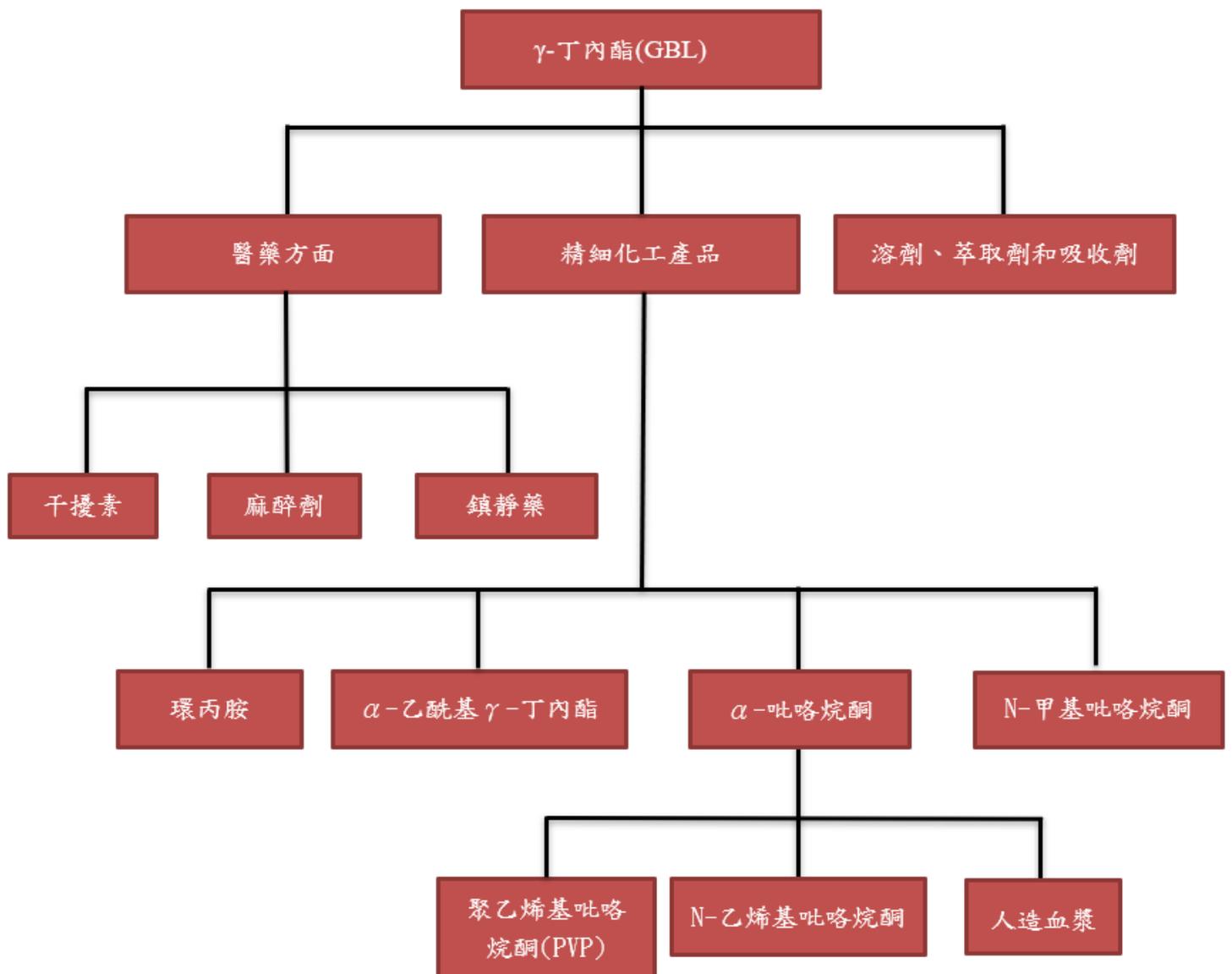


圖 1-4  $\gamma$ -丁內酯(GBL)衍生之產品

#### 1.4 四氫呋喃(THF)簡介[4, 5]

四氫呋喃(Tetrahydrofuran)，分子量為 72.11 g/mole，化學式為  $C_4H_8O$ ，結構式如圖 1-5 所示，密度為  $0.8892 \text{ g/cm}^3$ ，熔點及沸點分別是  $-108.4^\circ\text{C}$  及  $66^\circ\text{C}$ ，在室溫下為無色透明液體，能與水混溶，具有類似醚的氣味，是一種常用的中等極性非質子性溶劑，它的主要用途是作高分子聚合物的原料。



圖 1-5 四氫呋喃結構式

THF 是一種重要的有機合成原料，且是性能優良的溶劑，它能溶解除聚乙烯、聚丙烯及氟樹脂以外的所有有機化合物，特別是對聚氯乙烯、聚偏氯乙烯和丁苯胺有良好的溶解作用，廣泛用作表面塗料、防腐塗料、印刷油墨、磁帶和薄膜塗料的溶劑，產品如圖 1-6 所示。

THF 可以在強酸性聚合環境中形成聚四亞甲基醚二醇 (PTMEG)，PTMEG 能和甲苯二異氰酸酯(TDI)製成耐磨、耐油、低溫性能好、強度高的特種橡膠；PTMEG 可與 BDO 及對苯二甲酸二甲酯(DMT)可製成嵌段聚醚聚酯的彈性材料；PTMEG 可和二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)製成聚氨酯彈性纖維，即氨綸(Spandex 纖維)。

在有機合成方面，THF 用於生產四氫噻吩、1,2-二氯乙烷、2,3-二氯四氫呋喃、戊內酯、丁內酯和吡咯烷酮等。在醫藥工業方面，THF 用於合成咳必清、利復黴素、黃體酮和一些激素藥。THF 用途廣泛且下游產品有經濟價值，所以受到工業界關注。

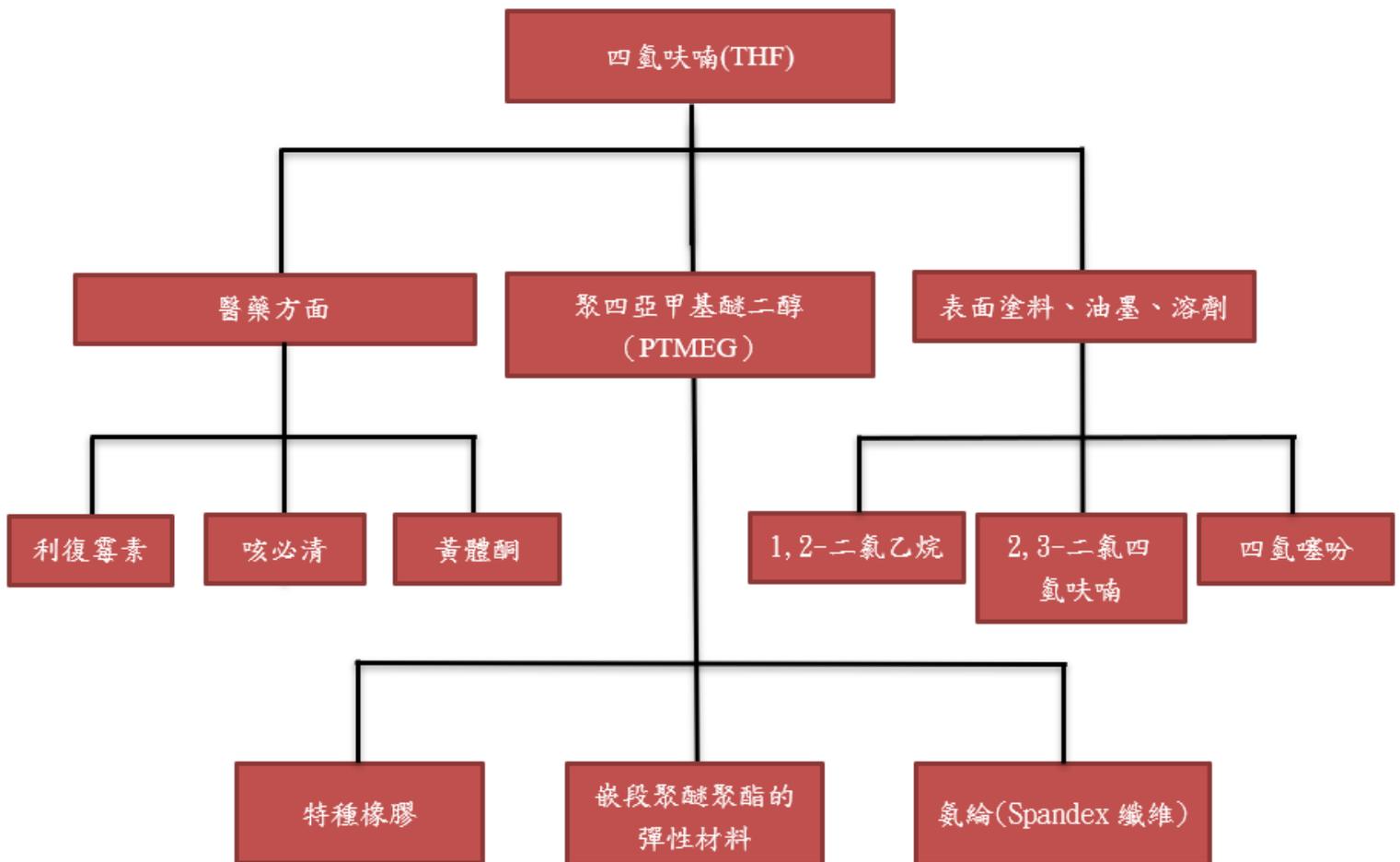


圖 1-6 四氫呋喃(THF)衍生之產品

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 $\gamma$ -丁內酯(GBL)氫化反應

本研究所使用之反應物是  $\gamma$ -丁內酯(GBL)。  $\gamma$ -丁內酯在氫化後可生成 1,4-丁二醇(BDO)、四氫呋喃(THF)、正丁醇(NBA)等產物，透過觸媒大小及操作條件之改變可以得到不同比例的產物。 $\gamma$ -丁內酯(GBL)氫化反應途徑如圖 2-1 所示。

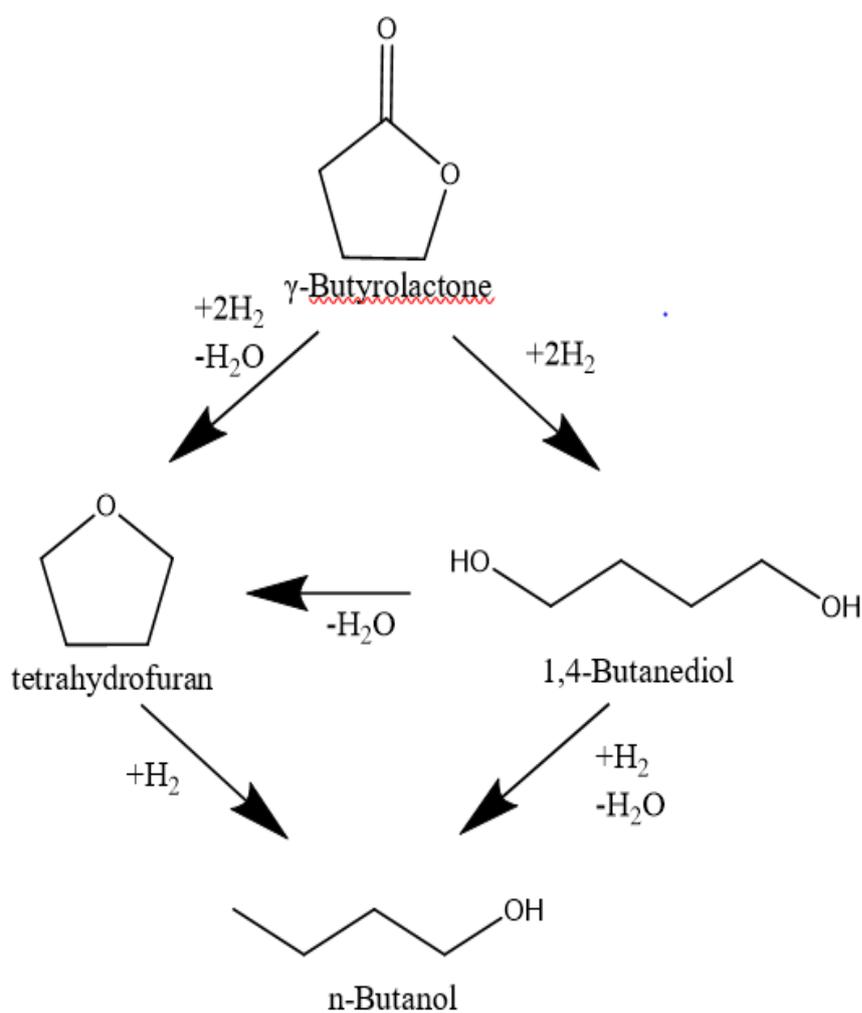


圖 2-1  $\gamma$ -丁內酯氫化反應機構<sup>[6, 7]</sup>

本研究之反應物  $\gamma$ -丁內酯為琥珀酸之中間產物，利用  $\gamma$ -丁內酯氫化生成 1,4-丁二醇，而目前有很多直接使用琥珀酸進行氫化反應，在 2019 年，Bao Khanh Ly 等人使用 Re-Pd/TiO<sub>2</sub> 觸媒進行琥珀酸氫化反應，在 160°C，150bar，以水為溶劑反應 48 小時，得到 100%轉化率及 90%BDO 產率<sup>[8]</sup>。在 2014 年 Ki Hyuk Kang 等人使用 Re-Cu-MC (mesoporous carbon)觸媒琥珀酸氫化反應，在 200°C，80bar，以甲醇為溶劑反應 20 小時，得到 100%轉化率及 19.4%BDO 產率<sup>[9]</sup>，2015 年，他們使用 Re-Ru/MC 觸媒，在 200°C，80 bar，以 1,4-Dioxane 為溶劑反應 7 小時，得到 100%轉化率及 71.2%BDO 產率<sup>[2]</sup>。在 2017 年，Zhi wei Huang 等人使用 CuCo/TiO<sub>2</sub> 觸媒進行  $\gamma$ -丁內酯氫化反應，在 140°C，34bar，以 1,4-Dioxane 為溶劑進行反應 36 小時，得到 95%轉化率及 95%BDO 產率<sup>[10]</sup>。

有上述文獻可知，由琥珀酸直接氫化成 1,4-丁二醇較為困難，需要使用貴重金屬以及在高壓環境下進行反應，而由  $\gamma$ -丁內酯進行氫化反應能使用較低壓力且不需要貴重金屬即可有很高的選擇率，故本研究以琥珀酸之中間產物  $\gamma$ -丁內酯進行氫化反應。

## 2.2 1,4-丁二醇的製程方法<sup>[3-5]</sup>

工業化生產 1,4-丁二醇(BDO)之方法有 4 種，分別是 Reppe 法、順酐法、丁二烯法和環氧丙烷法，如圖 2-2 所示。

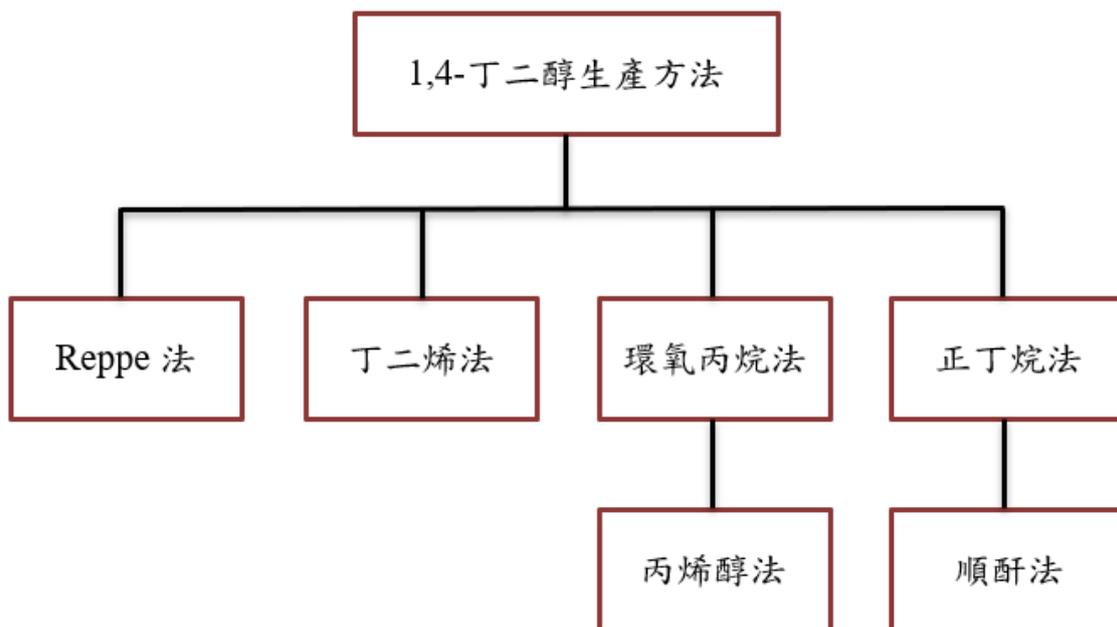


圖 2-2 1,4-丁二醇之生產方法

### 2.2.1 Reppe 法<sup>[3-5]</sup>

Reppe法，又稱炔醛法、甲醛炔化法，世界1,4-丁二醇(BDO)生產中以Reppe法應用最為廣泛，佔世界總產能的50%以上。此法是由30年代德國I.G法本公司(BASF公司的前身)Reppe等人開發成功，並於1940年由德國BASF公司實現工業化的1,4-丁二醇(BDO)生產方法。

此製備法是以乙炔和甲醛為原料，在銅觸媒催化下，進行炔化反應生成1,4-丁炔二醇，再由1,4-丁炔二醇氫化生成1,4-丁二醇(BDO)，傳統方法的優點在於觸媒與產品無需分離，因此可減少分離產品之操作費用，但此法是在高壓下使用乙炔，會有爆炸的危險，所以需利用惰性氣體稀釋乙炔，且使用不鏽鋼壁管進行反應，在這安全考量下反應器設計的安全係數高達12~20倍，使反應設備造價費用高。此外乙炔會聚合成聚乙炔，會導致觸媒活性降低或是失去活性，同時會堵塞管道，所以傳統的Reppe法已由改良的Reppe法取代。

改良法由美國 GAF 公司開發成功並應用工業生產，該法使用漿態床反應器且改用乙炔亞銅/鈹為催化劑，使丁炔二醇可在較低的乙炔分壓下進行合成，能減少聚合物的生成，避免管道堵塞的現象，而且催化劑可以阻火防爆，增加其安全性，所以改良 Reppe 法具有原料來源廣泛、設備投資低、裝置安全性高、生產操作週期長等特點。

### 2.2.2 丁二烯法<sup>[3-5]</sup>

以丁二烯為原料生產 1,4-丁二醇(BDO)的製程法，此製程法可分為丁二烯乙醯氧基化法和丁二烯氯化法兩種。丁二烯法是由日本三菱化成公司在 1970 年所開發出的丁二烯乙醯氧基化法並實現量產化。

此法分為三個步驟，首先以丁二烯、醋酸和氧氣為原料，在鈀觸媒下進行乙酰氧化反應，經過精餾後生成 1,4-二乙醯氧基丁烯，以 Ni-Zn-V/矽藻土為觸媒加氫生成 1,4-二烯乙醯氧基丁烷，最後進行水解生成 1,4-丁二醇(BDO)。

此法優點在於原料獲取容易，操作條件溫和、製程安全、技術可靠、反應選擇性高，可調節 1,4-丁二醇(BDO)與 THF 的產品比例，但其流程長且複雜、第一步反應之觸媒壽命短、設備腐蝕嚴重、投資耗費大，只有在合理規模下才有競爭力，特別是由於丁二烯原料價格較高、隨原油價格波動劇烈，市場風險較大，目前全球僅有台灣南亞公司、日本仍在採用該技術。

而丁二烯氯化法是日本東洋曹達公司開發成功，該製程方法須經過丁二烯氯化、水解、氫化三個步驟後才會得到 1,4-丁二醇(BDO)，且會耗費大量氯氣，所以尚未工業化。

### 2.2.3 環丙烷法<sup>[3-5]</sup>

環氧丙烷法又稱可樂麗法(Kuraray)，由日本 Kuraray 公司和美國 Lyondell 公司所開發由環氧丙烷為原料製成 1,4-丁二醇(BDO)。此製程法是先將環氧丙烷催化異構化成丙烯醇，再由丙烯醇通入混合氣體下進行氫甲醯化反應生成  $\gamma$ -羥基丁醛，再繼續經由觸媒氫化反應成 1,4-丁二醇(BDO)。此製程能耗低、環境汙染小、製程的流程簡易且觸媒可回收且壽命長等優點，但是流程長、觸媒昂貴、中間產品烯丙醇毒性高、原料丙烯運輸儲存難度高，因此該製成方法逐漸被淘汰。

目前國內大連化工開發丙烯醇法與此種方法製程相似，不同的是大連化工原料丙烯醇是由醋酸丙烯酯脫水反應獲得，包含丙烯醇氫醛化反應、產物萃取、氫化反應和分離純化等步驟。

## 2.2.4 順酐法(maleic anhydride process)<sup>[3-5, 11]</sup>

工業上以順酐為原料生產 1,4-丁二醇之方法有兩種，分別分為直接加氫和酯化加氫法兩種。

### (一) 順酐酯化加氫法

順酐酯化加氫法由英國 Davy 公司開發成功，製程包括三個步驟：

- (1) 順酐與甲醇進行酯化反應生成順丁烯二酸二甲酯。
- (2) 將順丁烯二酸二甲酯進行氫化反應可以得到 1,4 丁二醇(BDO)。
- (3) 反應物及產物的分離，且分離後的甲醇可以循環使用。

### (二) 順酐直接加氫法

順酐直接加氫法是由 BP Amoco 和 Lurgi 公司共同研發，是將正丁烷製備順酐的氣相氧化法與順酐氫化技術共同結合的方法。步驟如下：

- (1) 正丁烷在鈮和磷混合氧化物催化劑下氧化生成順酐
- (2) 加水冷卻得到馬來酸
- (3) 在固定床反應器中催化加氫生成 1,4-丁二醇。

與順酐酯化加氫法相比，可節省順酐純化及酯化等程序，縮短 1,4 丁二醇(BDO)生產時間。順酐法還有一個特點是透過調整製程，可同時產生 1,4-丁二醇(BDO)、 $\gamma$ -丁內酯(GBL)和四氫呋喃(THF)。表 2-1 為比較各種生產 BDO 主要製程優缺點。

表 2-1 生產 BDO 之優缺點整理<sup>[3-5]</sup>

製程方法		優點	缺點
Reppe 法	傳統法	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 製程技術成熟</li> <li>2. 製程短，產品產率高</li> <li>3. 操作費用低，副產品少</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 原料乙炔長程運輸有危險性</li> <li>2. 操作條件嚴苛，壓力高</li> <li>3. 原料乙炔供應有限</li> <li>4. 生產設備費用太高</li> </ol>
	改良法	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 製程技術成熟</li> <li>2. 製程短，產品產率高</li> <li>3. 生產設備成本較低，適用於工廠量產</li> <li>4. 操作壓力低，生產安全</li> <li>5. 觸媒活性高，壽命長</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 原料乙炔長程運輸有危險性</li> <li>2. 原料乙炔供應有限</li> </ol>
順酐法	順酐酯化加氫法	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 副產物生產少</li> <li>2. 生產成本低</li> <li>3. 酯化轉化率高</li> <li>4. 可經由生產條件之改變 BDO，THF，GBL 比例</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 製程流程長且複雜</li> <li>2. 順酐價格直接影響成本</li> </ol>
	順酐直接加氫法	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 製程流程短，副產物少</li> <li>2. 設備費用及生產成本低</li> <li>3. 可同時生產高價值的 THF 及 GBL</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 順酐價格直接影響成本</li> </ol>
丁二烯法		<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 原料供應充足</li> <li>2. 運作環境要求較低</li> <li>3. 產生廢液及副產品少</li> <li>4. 可以同時生產高價值的 THF</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 製程流程長且複雜</li> <li>2. 高耗能</li> <li>3. 設備成本高</li> <li>4. 設備嚴重腐蝕</li> </ol>
環氧丙烷法		<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 觸媒可再利用</li> <li>2. 生產技術簡易，設備成本低</li> <li>3. 製程中蒸氣可有效利用</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 副產物過多</li> <li>2. 氫醛化選擇性低</li> <li>3. 整體產率過低</li> </ol>

### 2.3 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒簡介

Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒在工業上被當作合成甲醇之催化劑，用於 CO 及 CO<sub>2</sub> 氫化形成甲醇，Cu 為活性位點，ZnO 將單個 Cu 粒子隔開，使 Cu 均勻分散，根據 Thomas Lunkenbein 的研究<sup>[12]</sup>可以發現 ZnO 是 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒穩定的關鍵，而它不僅有分散及穩定作用，其界面與銅相接觸能引起協同作用且提供活性中心，這使得觸媒有更好的電子結構，去吸附反應物及產物，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為促進劑，能有效增加觸媒的活性及熱穩定性，Malte Behrens 發現相對於未加促進劑的觸媒，含有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的觸媒性能提升約 80%<sup>[13]</sup>。

現今 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒技術發展成熟，透過改良現有觸媒，如添加貴金屬或改變製備方法，增加觸媒性能及減低所需操作條件，是目前主要研究方向<sup>[14]</sup>。

## 第三章 實驗系統

### 3.1 實驗材料

#### 3.1.1 實驗藥品

藥品	純度	製造商
Tetrahydrofuran	95%	TEDIA
n-Butanol	95%	ECHO
Gamma-Butyrolactone	99%	ACROS
1,4-Butanediol	99%	ACROS
2-Propanol	95%	ECHO
n-Butylamine	99%	TEDIA
Acetone	99%	景明

### 3.1.2 實驗氣體

氣體	純度	廠商
氮氣 N <sub>2</sub>	99.9%	東洋氣體
氫氣 H <sub>2</sub>	99.99%	東洋氣體
液態氮 Liquid N <sub>2</sub>	*	霓霓氣體
空氣 air	79%N <sub>2</sub> +21%O <sub>2</sub>	東洋氣體
混和氣	95%Ar+5%H <sub>2</sub>	東洋氣體

### 3.1.3 實驗儀器

儀器設備名稱	型號	製造廠商
氣體流量控制器	5850E series	Brooks
質量流量控制器	Model 5878	Brooks
高溫鍛燒爐	訂製	登盈儀器公司
溫度探針	Type K	登盈儀器公司
電子天平	AX224/E	OHAUS
熱風循環烘箱	CDV-60	伸隆
高溫爐	SJDF202	森積科技
Mini pump	NSI-33R	正軒科技

## 3.2 觸媒製備

### Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒製備

1. 銅鋅觸媒由 Alfa Aesar 廠商提供，為圓柱型顆粒狀觸媒。觸媒顆粒大小如圖 3-1 所示。(完整顆粒:直徑 5.4 mm，高度 3.6mm)
2. 將步驟 1 的銅鋅觸媒進行氫化還原，還原條件為使用氫氣，流量為 600mL/min 進行氫化還原，設定 230°C，由室溫開始升溫每分鐘 1°C 升至 230°C，然後恆溫 12 小時，還原裝置如圖 3-2 所示。



圖 3-1 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒

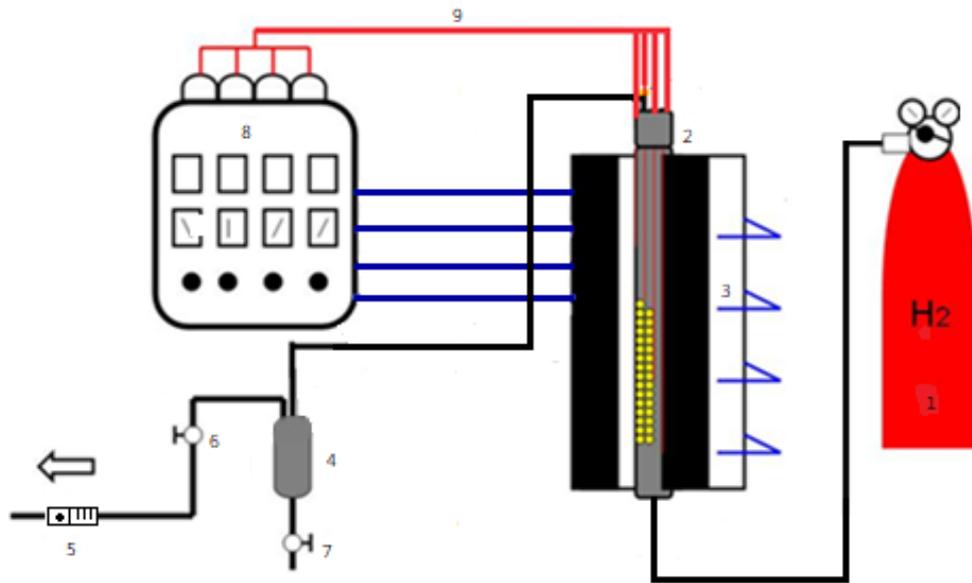


圖 3-2 觸媒還原系統

- |           |            |
|-----------|------------|
| 1. 氫氣     | 6. 氣體流量控制閥 |
| 2. 填充床反應器 | 7. 液相取樣閥   |
| 3. 填充床加熱包 | 8. 四段加熱控溫器 |
| 4. 液氣分離瓶  | 9. 熱電偶計    |
| 5. 氣體流量計  |            |

### 3.3 $\gamma$ -丁內酯氫化反應

固定床反應器裝置如圖 3-3 所示，其操作條件如下：

進料流量：1.73~4.67(mL/hr)

反應溫度：160~200°C

反應壓力：200~1000psi

**實驗步驟：**

1. 秤取所需重量的觸媒，放入固定床反應器。
2. 將反應系統的所有閥件鎖緊，確保管件沒有漏氣現象。
3. 通入氮氣，排出反應器內的空氣
4. 將各段電熱偶計固定於反應器上，與控溫器系統連接，設定反應溫度，讓所有測溫點達到目標溫度。
5. 達到目標溫度，打開氣體鋼瓶，通入氫氣調整壓力，並利用出口端氣體流量控制閥，調整氣體出口流量。
6. 達反應條件穩定後，開啟 Mini pump 通入液相反應物。
7. 每三小時，打開液氣分離瓶的液相取樣閥，收集產物。
8. 取產物(1.0g)加入內標(0.1g 異丙醇)混合均勻，取其中 1 $\mu$ L 打 GC 進行分析。

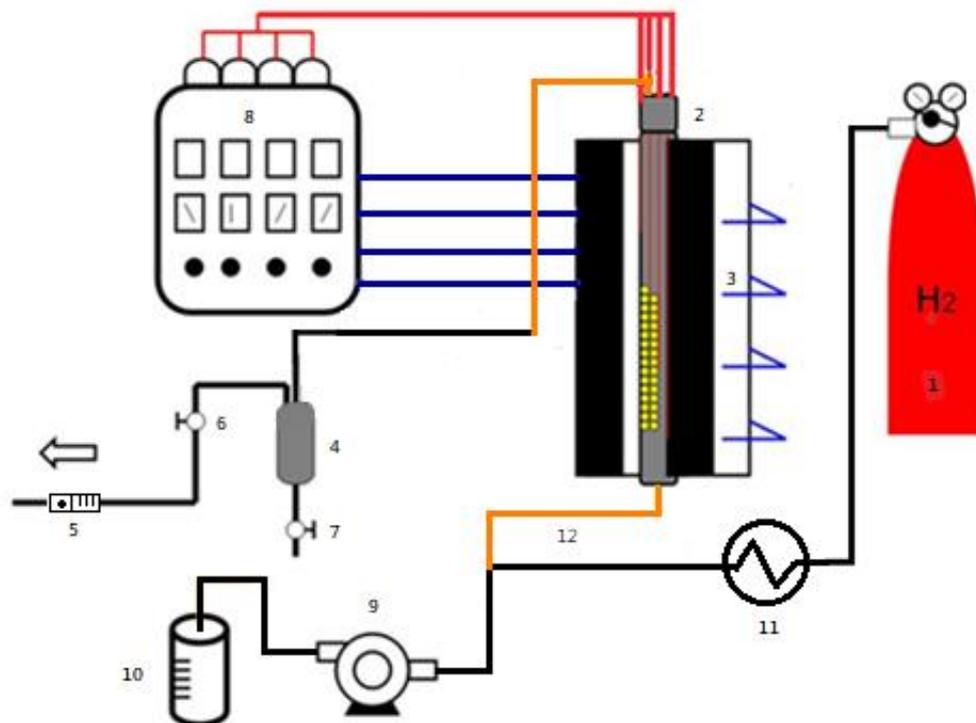


圖 3-3 固定床反應系統

- |            |              |
|------------|--------------|
| 1. 氫氣      | 7. 液相取樣閥     |
| 2. 填充床反應器  | 8. 四段加熱控溫器   |
| 3. 填充床加熱包  | 9. Mini pump |
| 4. 液氣分離瓶   | 10. 反應物      |
| 5. 氣體流量計   | 11. 高溫管狀爐    |
| 6. 氣體流量控制閥 | 12. 加熱帶      |

### 3.4 反應物與產物之定性、定量分析

本研究利用氣相層析儀(GC)分析反應物與產物濃度

#### 3.4.1 氣相層析分析法

氣相層析，其裝置示意圖如圖 3-4 所示，這項技術基礎是先將一個樣品注射到氣體的樣品閥中，並使其完全氣化，再利用一個載流氣體(carrier gas)的流動來帶動氣化後的樣品，通過一個分離用的管柱(column)，管柱中充填了固相的載體，固相的載體表面具有一層薄薄的液體，當樣品通過時，一方面氣相的載流氣體會帶動樣品向前走，但是在載體上的液相薄膜又會有與樣品相互吸引的作用力，一個化合物在管柱中行進的速度快慢就看這兩種相反作用力的淨值大小來決定，不同的化合物其作用力結果之淨值也不盡相同，所以行進速度也會產生差異，最後導致混合物分離。

氣相層析儀可以進行定性分析及定量分析，本實驗的氣相層析儀型號為 SHIMADZU GC-2014，所選用的管柱型號為型號 FFAP 的毛細管，Length 60m，I.D. 0.53mm，Film Thickness 1.00 $\mu$ m，表 3-1 為分析之條件。

為了減低 GC 分析之誤差，以正丙醇(1-Propanol)為內標品，藉由正丙醇與產物面積比與重量比之關係做出標準曲線，即可進一步求得實驗後產物之產率。

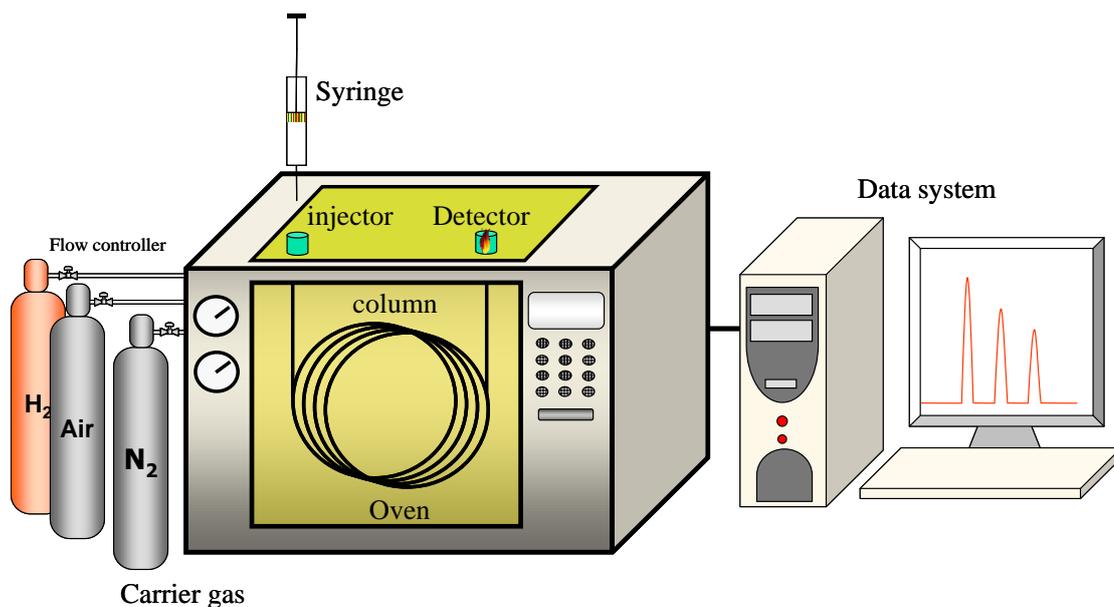


圖 3-4 GC 裝置示意圖

表 3-1 氣相層析儀之分析條件

設定參數	
Injector temp(°C)	210
Detector temp(°C)	230
Column Init temp(°C)	70
Column Init time(min)	2
Rate(°C/min)	35
Column Final temp(°C)	230
Column Final time(min)	11.57

carrier gas : 氮氣分流比 : 30

氣體流量 : 244.6ml/min

### 3.4.2 定性分析

將樣品注入氣相層析儀中，讀取儀器所傳出之訊號，傳輸至個人電腦，利用訊華公司的積分軟體計算波峰的滯留時間，利用不同樣品滯留時間不同的原理，分辨出樣品之性質。圖 3-5 及表 3-2 為  $\gamma$ -丁內酯氫化反應後產物定性分析之結果。

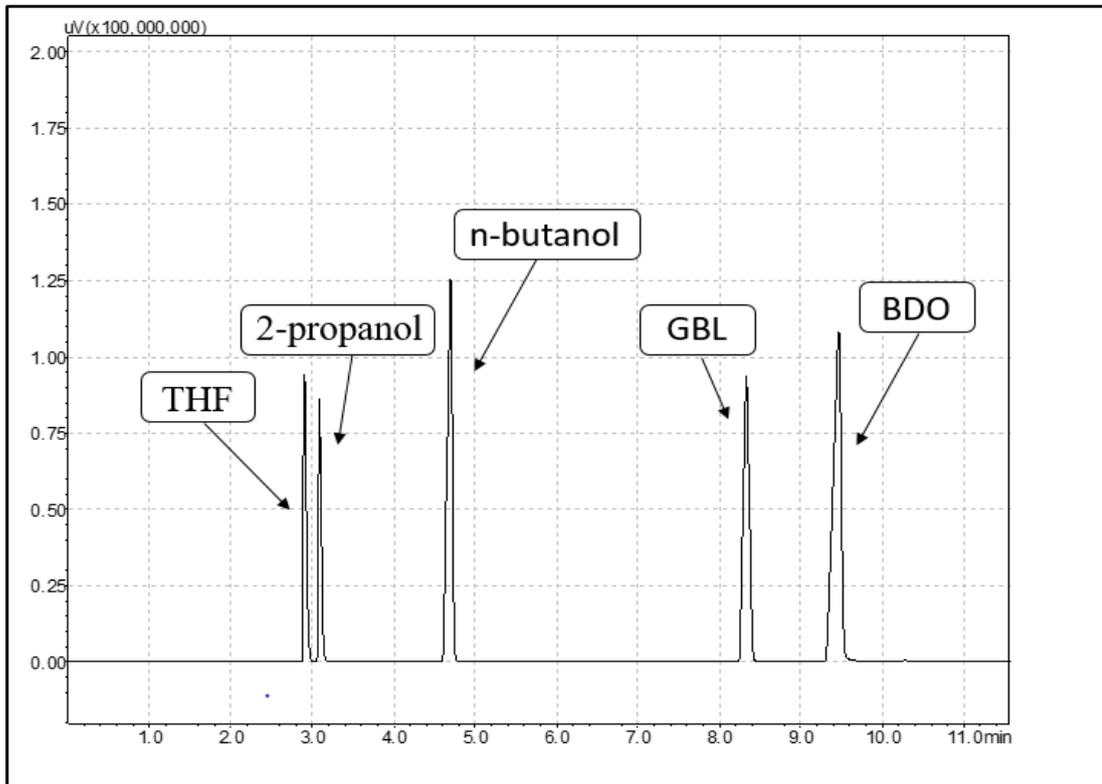


圖 3-5  $\gamma$ -丁內酯氣相層析儀滯留時間圖

表 3-2  $\gamma$ -丁內酯氣相層析儀滯留時間

樣品成份	滯留時間(min)
THF	2.9
2-propanol	3.1
1-Butanol	4.7
GBL	8.3
BDO	9.5

### 3.4.3 定量分析

將已知量的樣品及內部標準品注入層析儀，量計兩者的波峰面積，然後用兩者重量比值為橫座標，兩者面積比為縱座標，便可得到校正標準曲線，圖 3-6 至圖 3-9 為氫化反應之產物的校正曲線圖。

反應後欲分析樣品中成分之含量時，將已知量的標準品加入分析樣品中，可得成分與標準品層析圖譜的波峰面積，計算出相對面積比，再利用此面積比，在校正曲線中找出對應的重量比，由於已知標準品之重量，便可以計算出欲知成分的含量。

本法優點是注入量不必十分精確，檢測器的回應一不必預知或保持一定，因為任何回應雖略有改變，但其面積比都是固定的，而且內部標準品依樣品的條件選擇合適之後，可以長久使用。缺點是內部標準品比較難找到，必須符合以下條件：

- (1) 內標品波峰必須與其他樣品分開。
- (2) 滯留時間與樣品接近。
- (3) 不能與其他樣品反應。
- (4) 與樣品成分的構造類似。
- (5) 與樣品成分之濃度接近。

### γ-丁內酯氫化反應產物之校正曲線

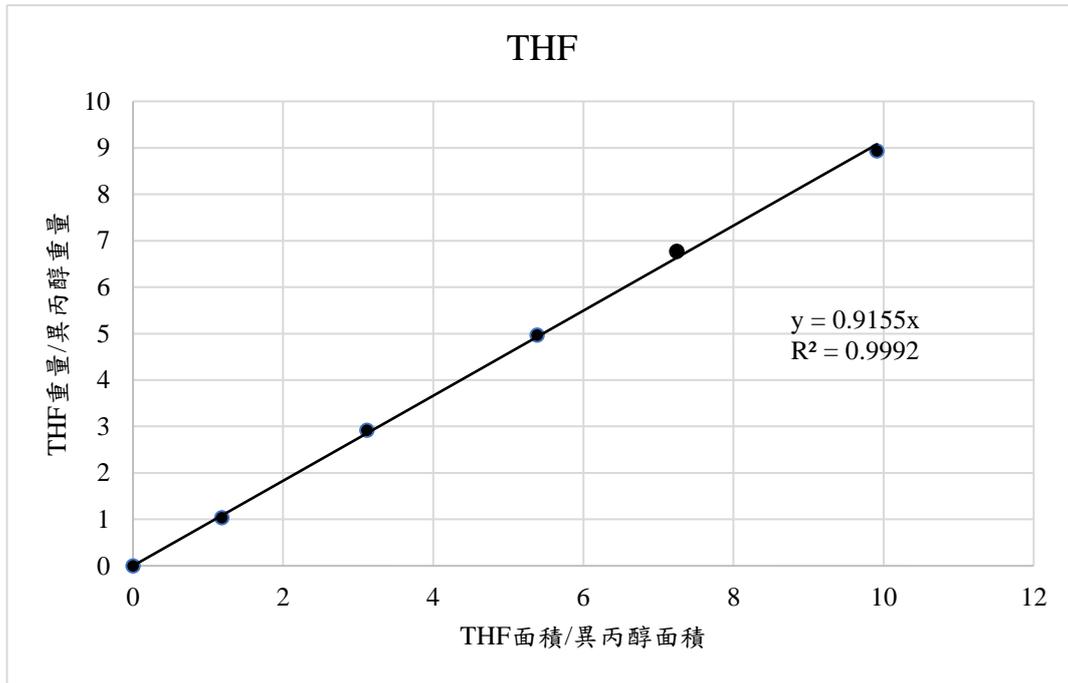


圖 3-6 四氫呋喃(THF)之校正曲線

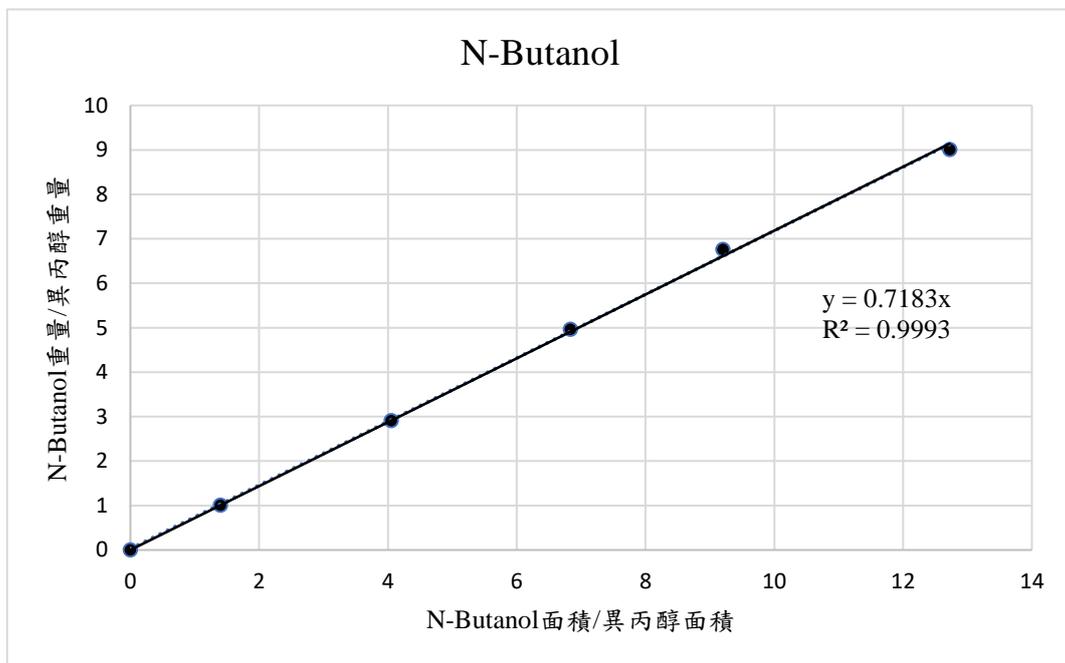


圖 3-7 正丁醇(N-Butanol)之校正曲線

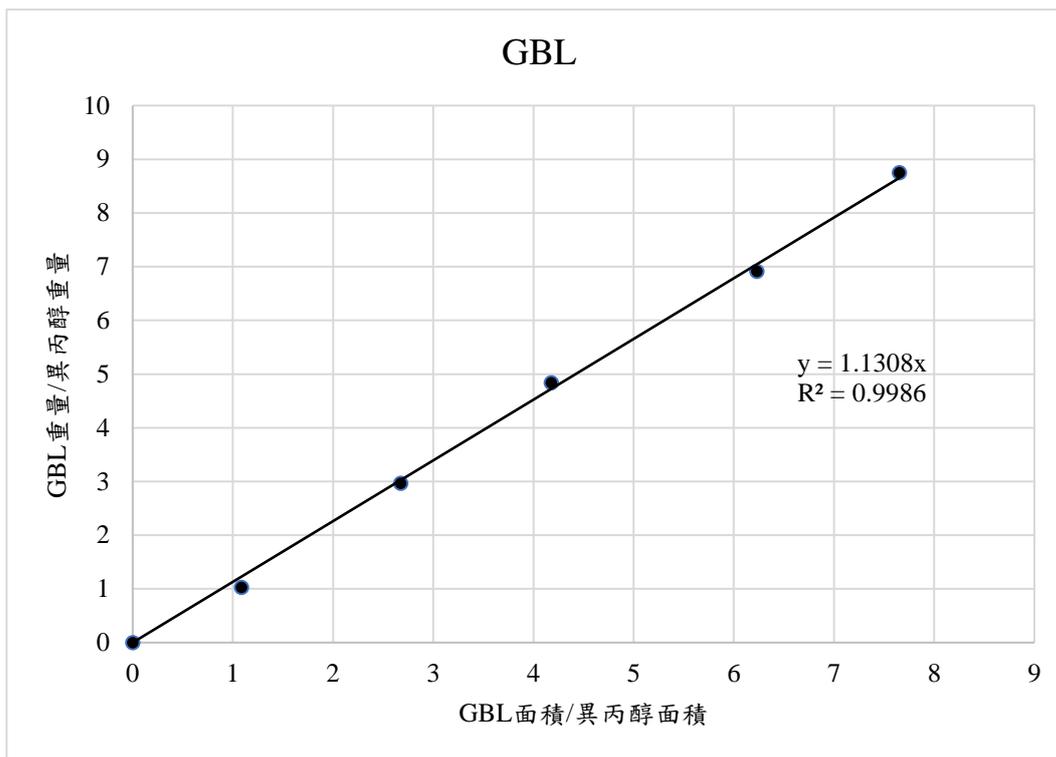


圖 3-8  $\gamma$ -丁內酯(GBL)之校正曲線

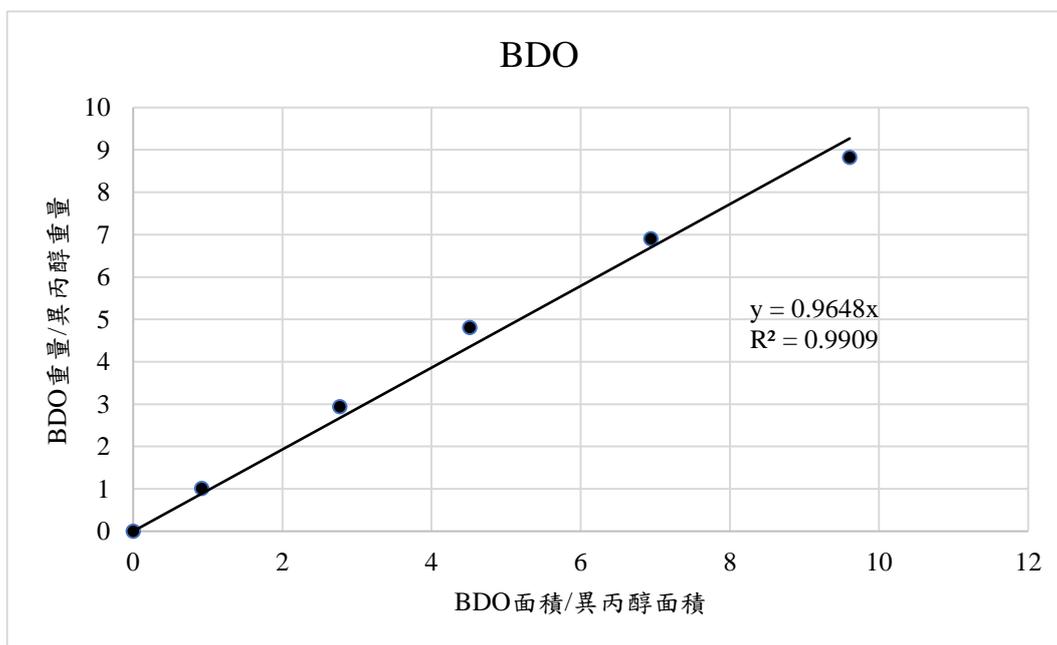


圖 3-9 1,4-丁二醇(BDO)之校正曲線

### 3.5 熱場發射掃描是電子顯微鏡(FE-SEM)

掃描式電子顯微鏡包括兩部份：

一為提供並聚集電子於樣品上產生訊息的主體，包含電子槍、電磁透鏡、樣品室及真空系統，二為顯像系統。

SEM 主要是利用電子槍所產生出來的電子束，經過電磁透鏡聚成極小的電子束後，照射於樣品上後形成作用，並在不同層面釋放歐傑電子、二次電子、背向散射電子及 X 射線。電子束撞擊樣品後，產生的訊號由偵測器接收，並經轉換放大後顯示於螢光幕上，即可顯像以及元素分析光譜圖 (Spectrum)。由於 SEM 是利用電子束撞擊樣品表片來成像，而場發射式電子槍則比一般電子槍所使用之鎢燈絲和六硼化鎢燈絲的亮度又分別高出 10~100 倍，同時電子能量散佈僅為 0.2~0.3 eV，所以目前市售的高解析度掃描式顯微鏡都是採用場發式電子槍。

熱場發式電子槍是在 1800K 溫度下操作，避免了大部份的氣體分子吸附在針尖表面，所以免除了針尖 flashing 的需要。熱式能維持較佳的發射電流穩定度，並能在較差的真空度下 ( $10^{-9}$  torr) 操作。雖然亮度與冷式相類似，但其電子能量散佈卻比冷式大 3~5 倍，影像解析度較差，較不常使用。所用儀器機型為 JOEL7000F。

### 3.6 能量散佈分析儀(EDS)

能量散佈分析儀主要是由擴散鋰原子的矽晶接收器( Lithium Drifted Si p-i-n diode, Si(Li) )為核心的固態偵測器，其中鋰是為了中和矽晶接收器中可能存在的其他雜質，減少電子電洞對再結合，使得偵測的效率準確，由於此種偵測器必須要在低溫下操作，傳統機型係利用液態氮冷卻之，現在已有以冷凍幫浦冷卻的機型推出。被電子束激發而放射出來之 X 光穿過薄的鈹窗( Beryllium Window, Be )或超薄的高分子膜窗甚至是無窗型的偵測器中，激發矽晶接收器產生電子電洞對，再轉換成電流，經放大器( Amplifier )及脈衝處理器( Pulse Processor )的處理後，送至能量數位轉化器( Energy-to-Digital Converter )處理，由多頻道分析儀( Multi-channel Analyzer, MCA )將 X 光能量信號存入其對應之頻道位置。偵測特性 X 光的分析方法中，能量散佈分析儀相較於波長散佈分析儀的優點有：

1. 快速並可同時偵測不同能量的 X -光能譜。
2. 使用之一次電子束電流較低可得較佳的空間解析度( Spacial Resolution )，且較不會損傷試片表面。
3. 接收訊號的角度( Solid Angle )大。
4. 儀器之設計較為簡單。
5. 操作簡易，不需作對準( Alignment ) 及聚焦( Focusing )。

而主要缺點則有：

1. 能量解析度差。
2. 對輕元素的偵測能力差。
3. 偵測極限差( $> 0.1\%$ )。
4. 定量能力較差。

基於上述的快速及設計簡單、操作簡易的優點，一般掃描式電子顯微鏡或穿透式電子顯微鏡所附加的特性X光偵測器多採用能量散佈分析儀。

### 3.7 表面積與孔洞分析實驗(BET)

#### 3.7.1 BET 表面積之測定原理

量測觸媒的表面積，最常使用的方法是以布藍奈(Brunauer)、艾曼(Emmett)和泰勒(Teller)所提出的 BET 法。

觸媒的性能與其表面積之大小和孔徑度的分佈有密切的關係，因為觸媒表面直接接觸到反應物氣體，所以表面積的大小控制了觸媒的活性，而孔洞大小和孔洞的形式控制其選擇性。標準特性分析包含總表面積的測定及孔徑大小分佈的測定。總表面包含觸媒的內表面積與外表面積，藉由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法來測量。

孔徑的大小則藉由不等量氮氣吸附觸媒的孔洞中，再分別以氫氣填充，由此可得出吸附前後所吸附上去的量使吸附所走的路線為不可逆狀態，除脫附曲線吸附量比吸附曲線來得高外，相同吸附量所對應之相對壓力也較低，使吸附與脫附曲線呈一迴圈狀態，再利用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 吸附法，可得出孔徑的大小分佈。

藉由氣體的物理吸附來測定表面積，表面積是由氣體的分子數以單層覆蓋於固體表面而決定。由測定氣體體積或氣體重量計算單層的吸附氣體分子數目進而求出固體的表面積。等溫線是表示氣體在一固定溫度下的吸附量，在固體上達到一個平衡。

### 3.7.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗

觸媒之表面積測定利用 BET 計算在液態氮溫度下之氮分子物理吸附量。取約 0.200~0.500 g 之樣本置於石英管中以專用管塞塞住，為防止粉末樣品流入儀器內。將石英管置於除氣 (Degases) 處抽真空，並以加熱包加熱，以去除表面水分及不純物。完成除氣 (Degases) 步驟後，將樣品稱重並與石英管直接連接至樣品分析處。使石英管慢慢浸入於液態氮中，使其吸附氮氣於樣品上呈飽和狀態，再於室溫下量測脫附之氮氣量。以氮氣在室溫脫附量及氮氣之單分子面積 (約  $0.162\text{nm}^2$ ) 計算觸媒之表面積，亦可進行實驗計算其孔徑大小及體積。由於表面積的大小會影響觸媒活性成分的分佈，進而對反應產量有直接的影響；而孔徑分佈及大小會影響反應物吸附速率及擴散速率、觸媒的催化特性，但是並不一定與觸媒的活性與生成物產量成正比，所以在此觸媒的表面積只當作輔助其他分析的工具。

### 3.8 X 射線粉末繞射儀(XRD)

X 射線之定義為短波長的電磁波，它乃由於高能量電子經過減速作用或是電子在原子內層軌域發生電子躍遷而產生的。X 光波長範圍大約在  $10^{-5}\text{Å}\sim 100\text{Å}$  左右，而用於 X 射線光譜學的 X 射線波長範圍則大約  $0.1\text{Å}\sim 25\text{Å}$ 。X 射線繞射與其他種的電磁輻射相似，X 輻射的電向量與被其穿過物質的電子間，因交互作用而造成散射。

當 X 射線被晶體內有規則的環境所散射時，散射的光線間會發生建設性或破壞性干涉，因為散射中心之間的距離與輻射波長大小約在同一等級，結果產生繞射。經散射出來的 X 射線數據符合布拉格定律： $2d\sin\theta = n\lambda$ ，其中  $n=1,2,3,\dots$ 。

X 光繞射分析原理示意圖如圖 3-10 所示，待測樣品必須具有結晶性，它可用來判斷結晶物質的組成、排列及結構，因為結晶物質具有特定之波峰。它內部之計數器以一固定的角速度移動，並自動地畫出繞射束強度隨  $2\theta$  變化之函數，而此  $2\theta$  即為繞射角，特別是當材料之結晶面排列符合布拉格繞射條件時，亦即散射能及間格與波長的大小相當，此時繞射的強度特別明顯，亦會有強烈的繞射能量產生，而這些經繞射出來之特性能量的強度及角度則可用來計算晶體的排列結構。

樣品若為粉末狀，通常取適量置於載具裡，利用玻璃片將樣品刮平均勻放入儀器中分析，若是高分子亦可先熱壓成片之後置入載具中分析。

本實驗中所使用 X 光射線光源為銅靶的  $K\alpha$  射線，測量時電壓與電流為 40kv 與 30mA。XRD 所用儀器之機型為 Shimadzu XRD-6000。

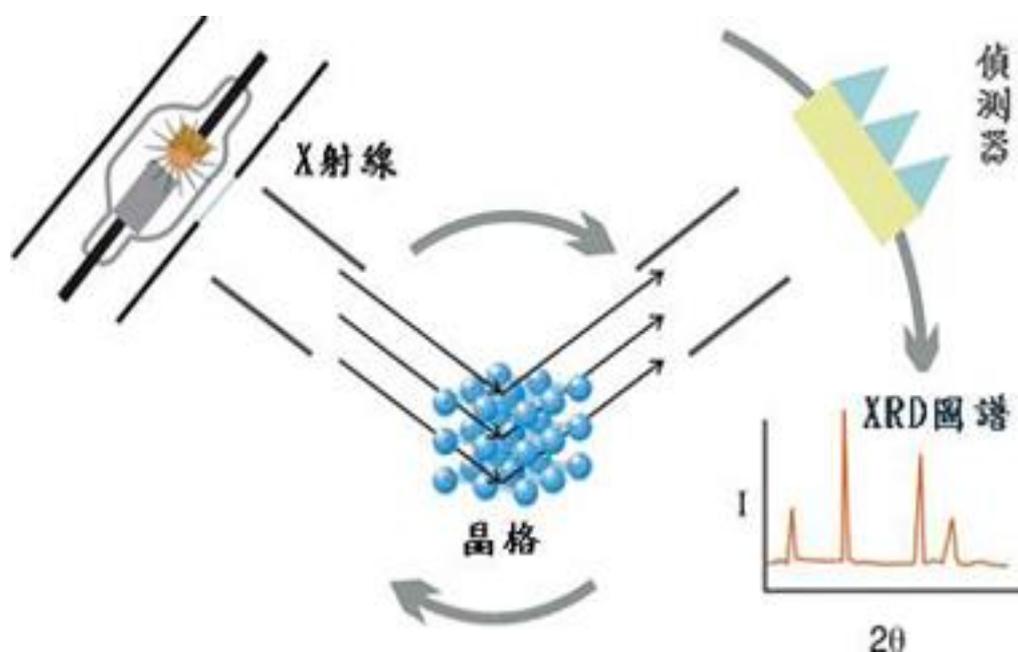


圖 3-10 X 光繞射分析原理示意圖

### 3.9 感應耦合電漿電子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析

感應耦合電漿原子發射光譜分析法，乃是以感應耦合電漿(ICP)作為能量來源，以揮發、原子化、游離及激發樣品，進行原子發光光譜分析的儀器。

利用每一個元素的原子能階各不相同，發出的線狀光譜各有特性，由特定光譜來判定元素為何，達到定性的目的。由光譜線的強度，經由檢量線可導出未知試樣的濃度，做定量分析，因此可提供樣品中各種元素的主要成分、副成分及微量成分的分析服務。

ICP-AES 可分析的元素已達 80 餘種，均可精確定量，相較於其他分析法，可減少繁複的樣品前處理步驟，如萃取、濃縮等，為一優秀多元素分析系統。ICP-AES 可分為兩種，一為連續式儀器，可在短時間連續測定樣品中各元素濃度，另一種為同時式儀器，可同時測定樣品中多種元素之濃度。本實驗是在清華大學國科會貴重儀器中心完成，所用儀器型號為美國 Agilent 725。

## 第四章 實驗結果與討論

### 4.1 $\gamma$ -丁內酯氫化反應

本研究主要探討的變因有五種：(1)進料流量、(2)溫度、(3)壓力、(4)觸媒顆粒大小、(5)觸媒種類。探討這些變因對於  $\gamma$ -丁內酯氫化反應(如圖 4-1 所示)之轉化率、產率及選擇率的影響，並利用場發式電子顯微鏡(FE-SEM)，能量散佈分析儀(EDS)、表面積與孔洞分析儀(BET)、X 射線粉末繞射儀(XRD)及感應耦合電漿電子發射光譜分析儀(ICP-AES)等儀器，對反應前後之觸媒進行特性分析，探討觸媒所產生的變化。

本實驗使用固定床反應器，持續進料反應 9 小時，每三小時取樣分析，所報告數據為 6~9 小時之實驗結果，其轉化率、產率及選擇率的定義如下：

$$\text{GBL 轉化率(\%)} = \frac{\text{反應掉之 } \gamma\text{-丁內酯莫耳數}}{\text{進料之 } \gamma\text{-丁內酯莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{產率(\%)} = \frac{\text{產物生成莫耳數}}{\text{進料之 } \gamma\text{-丁內酯莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{產物選擇率(\%)} = \frac{\text{產物生成產率}}{\text{轉化率}} \times 100\%$$

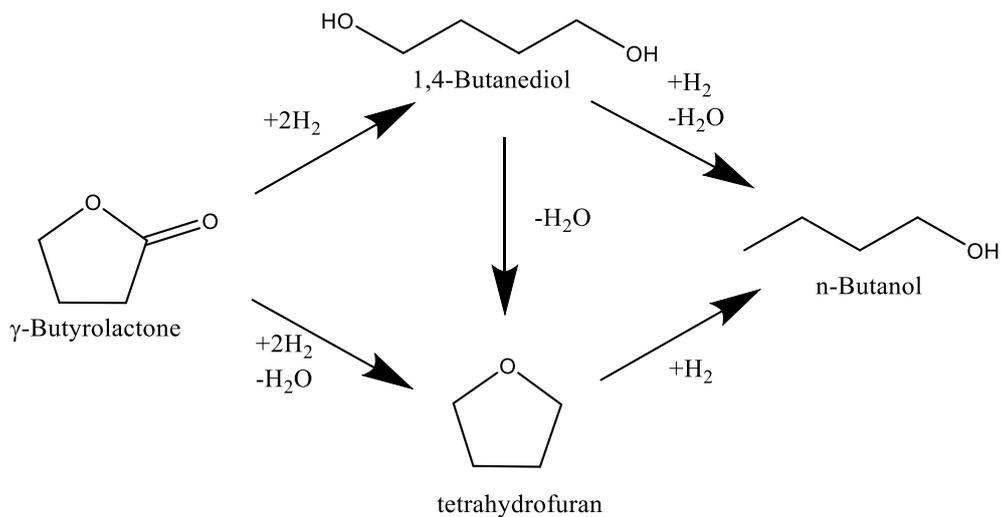


圖 4-1  $\gamma$ -丁內酯氫化反應式

#### 4.2 反應溫度對 $\gamma$ -丁內酯氫化反應之影響(Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒)

本部分為在固定進料流量、壓力及觸媒顆粒大小下，改變其溫度，觀察其對  $\gamma$ -丁內酯氫化反應的轉化率及產物組成之影響。

假設觸媒顆粒為球體，其體積等於觸媒真正體積  $V_p$ ，得到同體積之球體的直徑  $d_p$ ，利用  $d_p$  來代表顆粒大小變化。

$$V_p = \frac{\pi d_p^3}{6}$$

由於本研究所用之觸媒為圓柱型，因此  $V_p = \pi \times (\text{圓柱之半徑})^2 \times \text{圓柱之長度}$ 。

根據 Schanlder and Turek 之研究<sup>[15, 16]</sup>計算出平衡轉化率與溫度和壓力之關係如表 4-1 及表 4-2。

表 4-1 在 600psi 溫度與平衡轉化率之關係

溫度(°C)	160	170	180	190	200
平衡轉化率(%)	89.43	84.92	79.23	72.43	64.77

表 4-2 在 400°C 壓力與平衡轉化率之關係

壓力(psi)	200	300	400	500	600
平衡轉化率(%)	31.77	50.01	63.46	72.79	79.24
壓力(psi)	700	800	900	1000	
平衡轉化率(%)	83.76	87.02	89.42	91.23	

#### 4.2.1 進料流量 2(g/hr)、壓力 600psi、完整觸媒( $d_p$ :5.4mm)

實驗結果顯示於表 4-3、圖 4-2 及圖 4-3。可以發現轉化率隨溫度降低而增加，推測反應已經接近平衡轉化率，而此反應為放熱反應，當溫度越低，平衡轉化率越高，所以在 160°C時，有最高的轉化率。在 160°C-200°C下，BDO 選擇率都達到 90%以上，可以發現 BDO 選擇率不受溫度影響。

表 4-3 溫度對氫化反應之影響(完整觸媒)

溫度 (°C)	轉化率(%)	BDO 選擇率 (%)	產率(%)		
			THF	正丁醇	BDO
160	68.35	96.21	0.14	1.55	65.75
170	65.45	94.17	1.47	1.50	61.64
180	63.52	95.45	0.62	1.34	60.63
190	58.68	95.34	0.88	0.88	55.95
200	57.17	94.30	1.43	0.90	53.91

#### 實驗條件

Time on steam : 9 小時	壓力 : 600psi
液體流量 : 2g/hr	氣體流量 : 1800mL/min
觸媒重 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (完整) : 40g	WHSV : 0.05hr <sup>-1</sup>

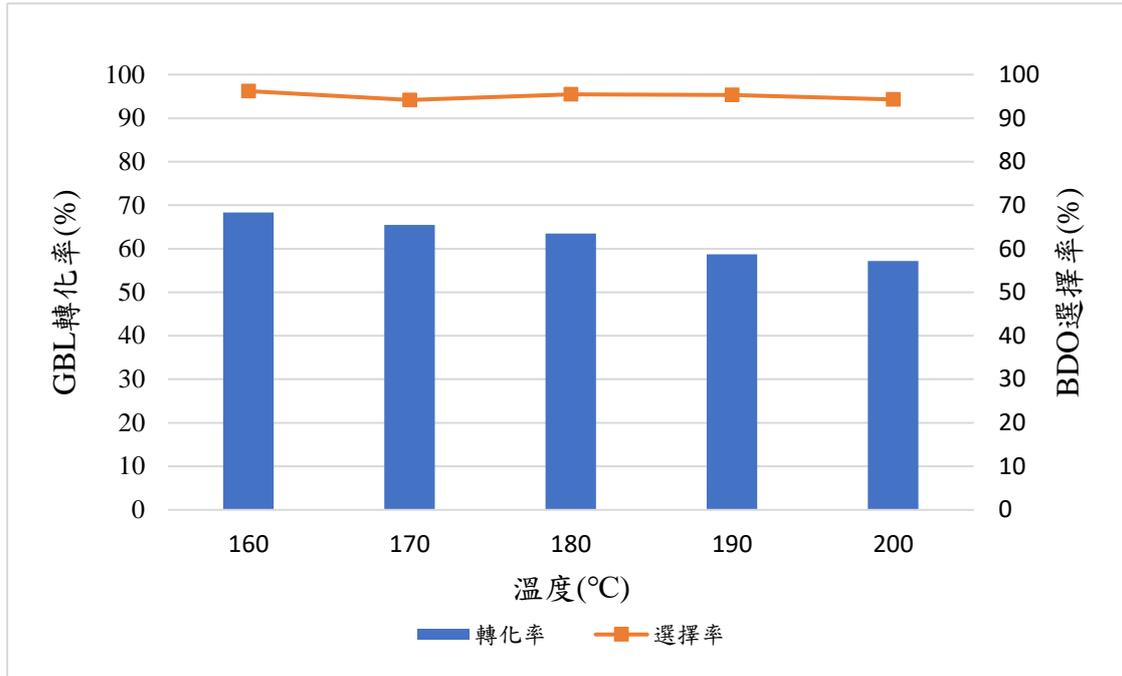


圖 4-2 壓力 600psi 下溫度對轉化率及 BDO 選擇率之影響(完整觸媒)

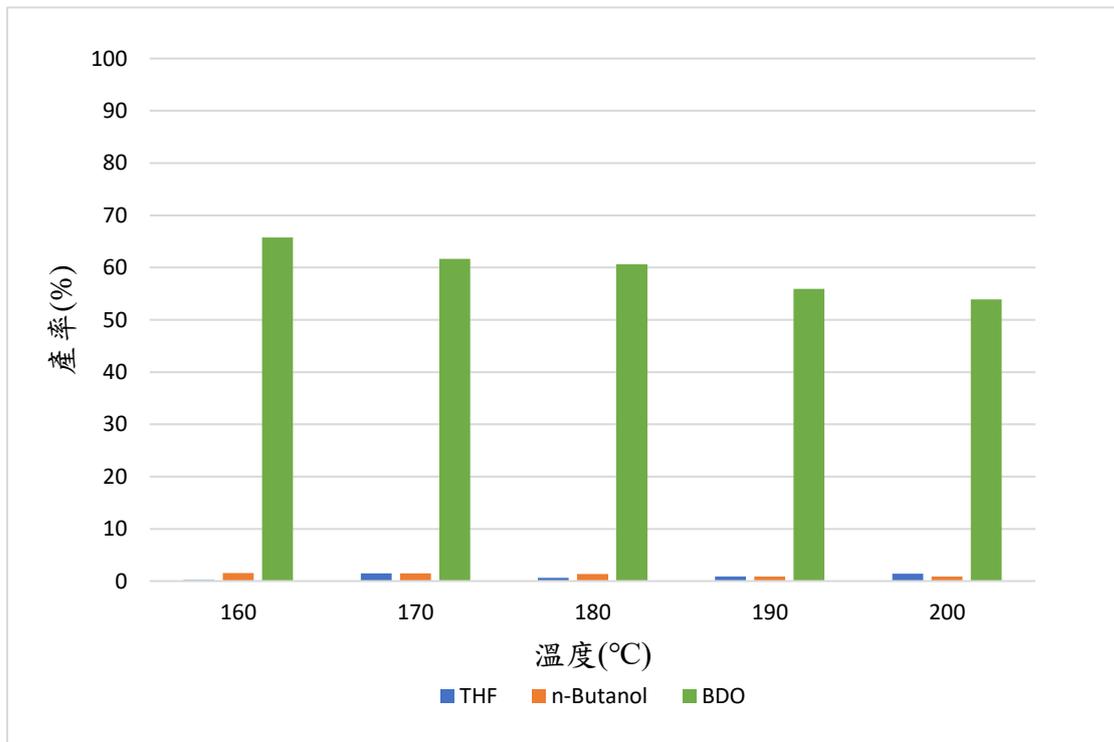


圖 4-3 壓力 600psi 下溫度對產率之影響(完整觸媒)

#### 4.2.2 進料流量 2(g/hr)、壓力 600psi、1/2 觸媒( $d_p$ :4.3mm)

結果顯示於表 4-4、圖 4-4 及圖 4-5。GBL 轉化率及 BDO 產率隨溫度下降升高，而 BDO 選擇率維持在 90%以上，而 THF 及正丁醇產率很小，無法看出溫度對其之影響。

表 4-4 溫度對氫化反應之影響(1/2 觸媒)

溫度 (°C)	轉化率(%)	BDO 選擇率 (%)	產率(%)		
			THF	正丁醇	BDO
160	78.27	98.51	0.09	0.32	77.10
170	76.86	93.00	0.96	3.80	71.48
180	74.12	93.03	1.09	3.41	68.95
190	68.77	92.47	1.93	2.53	63.59
200	63.74	95.16	1.44	0.75	60.65

#### 實驗條件

Time on steam : 9 小時	壓力 : 600psi
液體流量 : 2g/hr	氣體流量 : 1800mL/min
觸媒重 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1/2): 40g	WHSV : 0.05hr <sup>-1</sup>

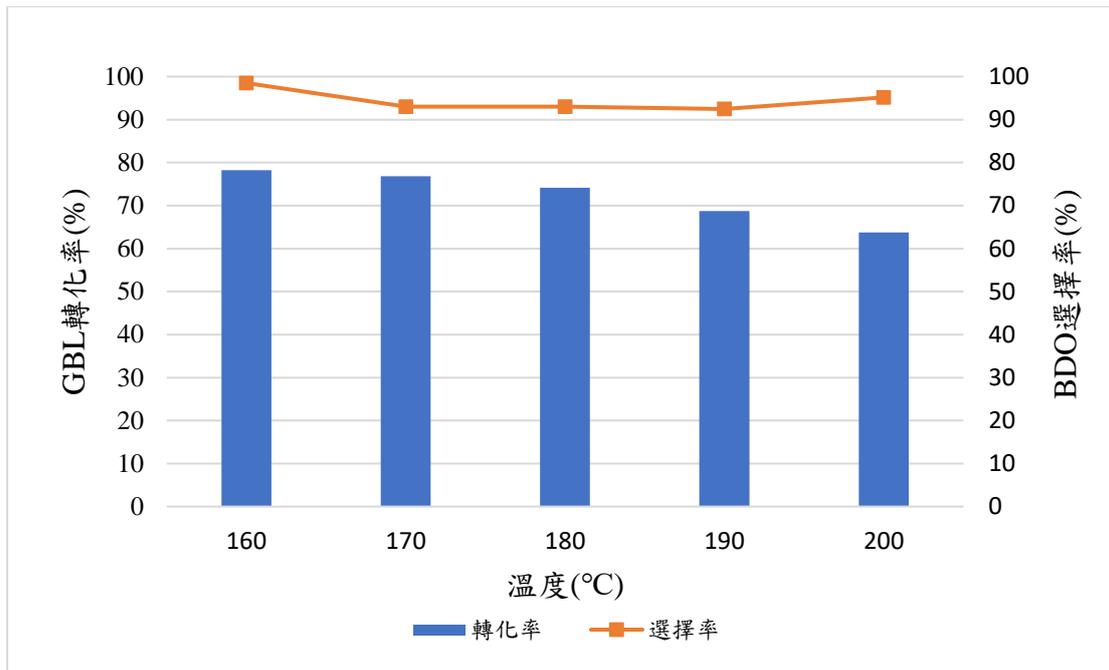


圖 4-4 壓力 600psi 下溫度對轉化率及 BDO 選擇率之影響(1/2 觸媒)

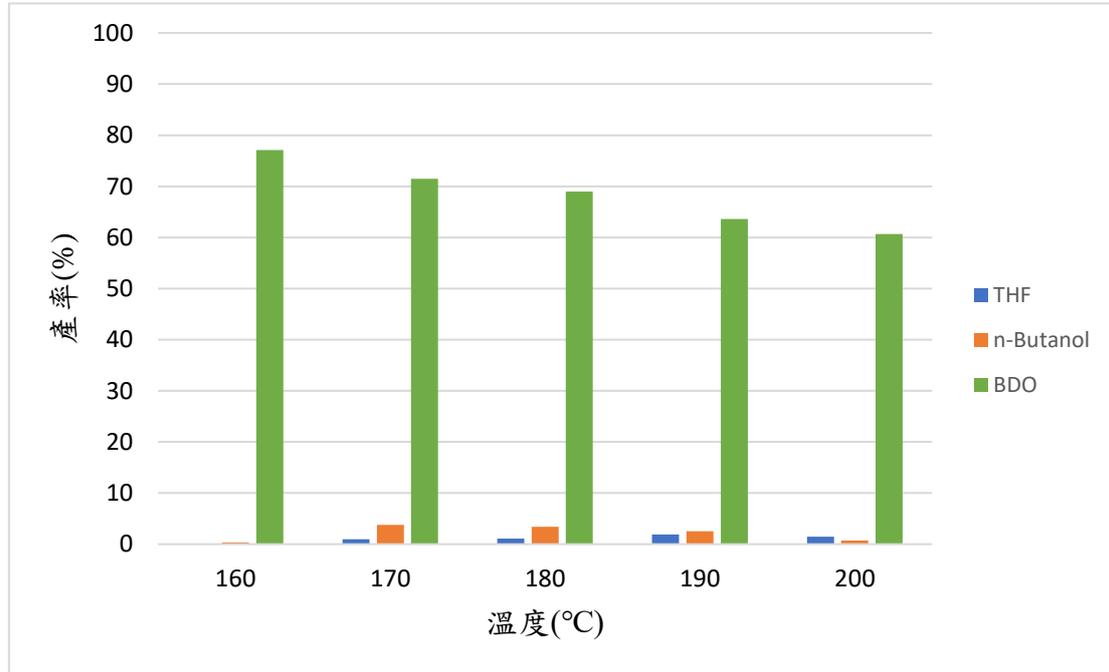


圖 4-5 壓力 600psi 下溫度對產率之影響(1/2 觸媒)

#### 4.2.3 進料流量 2(g/hr)、壓力 600psi、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)

結果顯示於表 4-5、圖 4-6 及圖 4-7。可以看到 160°C 時 BDO 選擇率高達 98%，溫度 160°C 至 180°C 轉化率很接近，當溫度再提高到 200°C 時轉化率有明顯下降，表示 180°C 至 200°C 時，此反應受溫度影響較多。

表 4-5 溫度對氫化反應之影響(1/4 觸媒)

溫度 (°C)	轉化率(%)	BDO 選擇率 (%)	產率(%)		
			THF	正丁醇	BDO
160	81.24	98.25	0.08	0.66	79.82
170	82.78	96.22	0.28	2.28	79.65
180	81.33	96.14	0.41	2.12	78.19
190	74.40	97.73	0.26	0.59	72.71
200	63.28	94.07	2.03	0.87	59.52

#### 實驗條件

Time on steam : 9 小時	壓力 : 600psi
液體流量 : 2g/hr	氣體流量 : 1800mL/min
觸媒重 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1/4): 40g	WHSV : 0.05hr <sup>-1</sup>

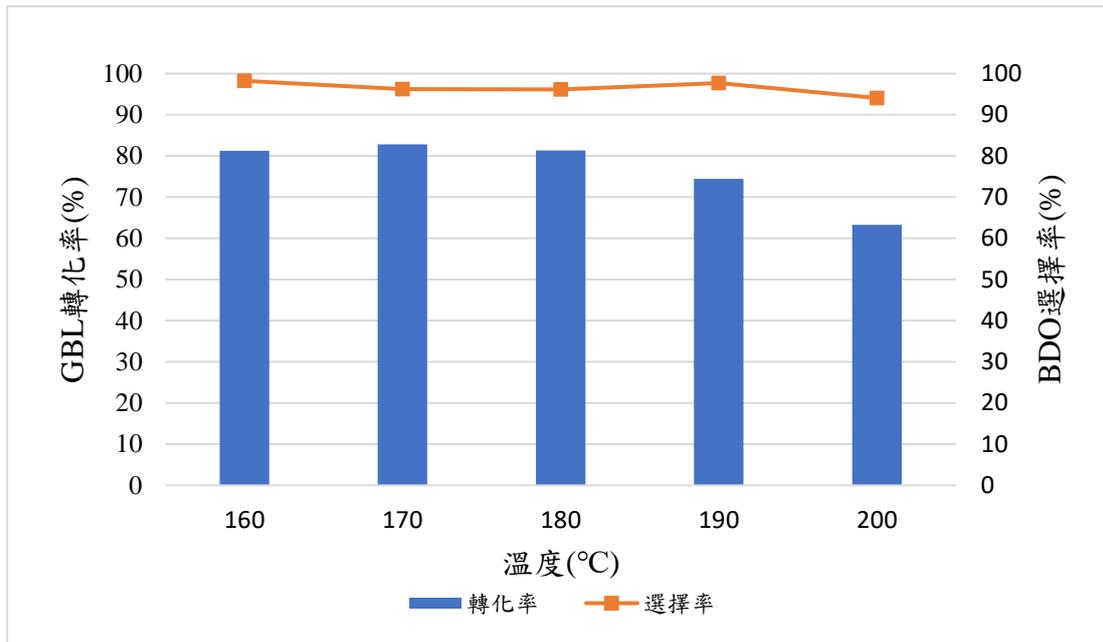


圖 4-6 壓力 600psi 下溫度對轉化率及 BDO 選擇率之影響(1/4 觸媒)

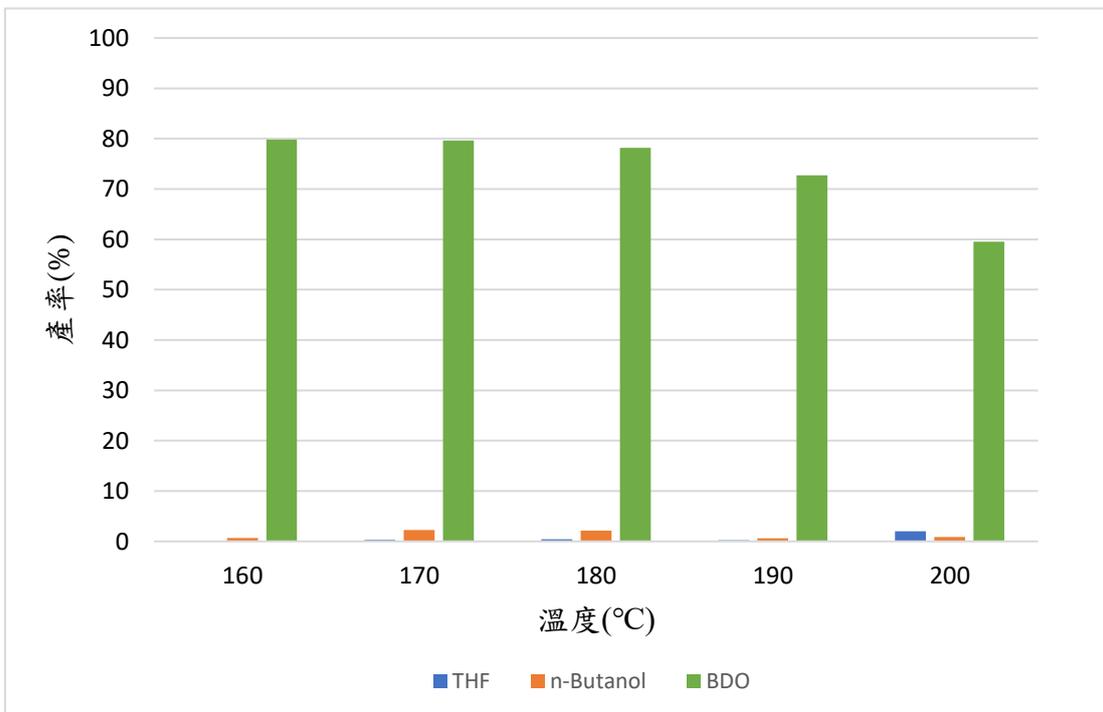


圖 4-7 壓力 600psi 下溫度對產率之影響(1/4 觸媒)

#### 4.2.4 進料流量 2(g/hr)、壓力 400psi、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)

實驗結果顯示於表 4-6、圖 4-8 及圖 4-9。在此條件反應下，溫度變化對 BDO 選擇率幾乎沒有影響，且 BDO 選擇率高達 95%以上，而溫度 180°C至 190°C，轉化率有明顯下降。在 4.2.3 小節相同反應條件而壓力為 600psi 時，170°C至 180°C的轉化率變化幅度小，而此節在 160°C至 180°C的轉化率變化幅度也不大的情況下，可以說明溫度低時的改變對轉化率影響較小。

表 4-6 溫度對氫化反應之影響(進料流量 2(g/hr))

溫度 (°C)	轉化率(%)	BDO 選擇率 (%)	產率(%)		
			THF	正丁醇	BDO
170	62.98	98.02	0.09	0.18	61.66
175	61.53	97.67	0.22	0.18	60.10
180	60.12	97.64	0.21	0.13	58.71
185	56.95	97.48	0.18	0.16	55.51
190	53.41	96.17	0.63	0.37	51.37

#### 實驗條件

Time on steam : 9 小時	壓力 : 400psi
液體流量 : 2g/hr	氣體流量 : 1800mL/min
觸媒重 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1/4): 40g	WHSV : 0.05hr <sup>-1</sup>

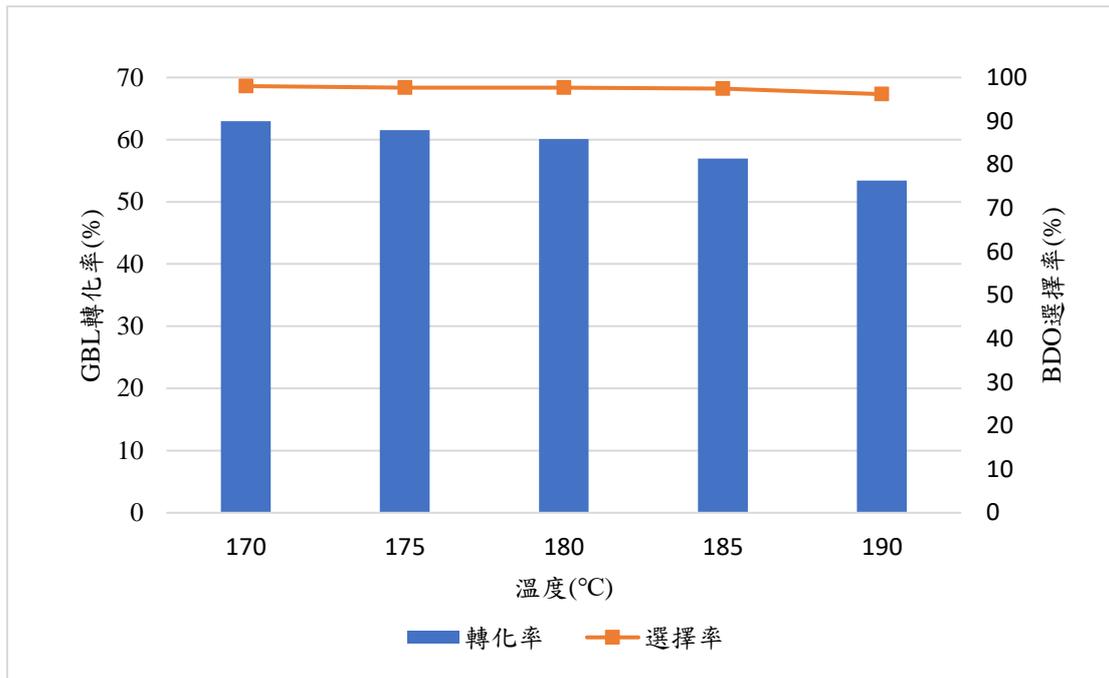


圖 4-8 壓力 400psi 下溫度對轉化率及 BDO 選擇率之影響(進料流量 2g/hr)

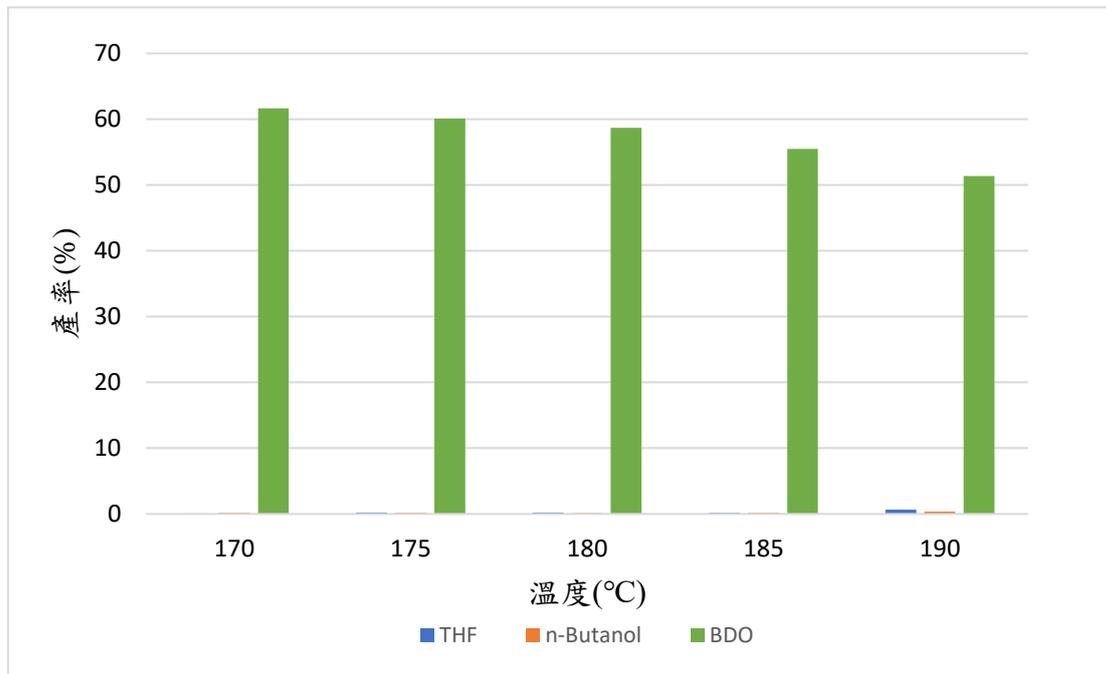


圖 4-9 壓力 400psi 下溫度對產率之影響(進料流量 2g/hr)

#### 4.2.5 進料流量 3(g/hr)、壓力 400psi、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)

結果顯示於表 4-7、圖 4-10 及圖 4-11。雖然 THF 及正丁醇產率雖然很低，但在此條件能發現它們隨溫度下降而逐漸減少，而 BDO 產率在低溫依然最高。

表 4-7 溫度對氫化反應之影響(進料流量 3(g/hr))

溫度 (°C)	轉化率(%)	BDO 選擇率 (%)	產率(%)		
			THF	正丁醇	BDO
170	53.96	97.31	0.13	0.22	52.51
175	53.12	97.05	0.19	0.28	51.55
180	53.72	97.08	0.26	0.21	52.15
185	52.93	96.89	0.28	0.27	51.28
190	51.66	96.66	0.33	0.31	49.94

#### 實驗條件

Time on steam : 9 小時	壓力 : 400psi
液體流量 : 3g/hr	氣體流量 : 1800mL/min
觸媒重 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1/4): 40g	WHSV : 0.075hr <sup>-1</sup>

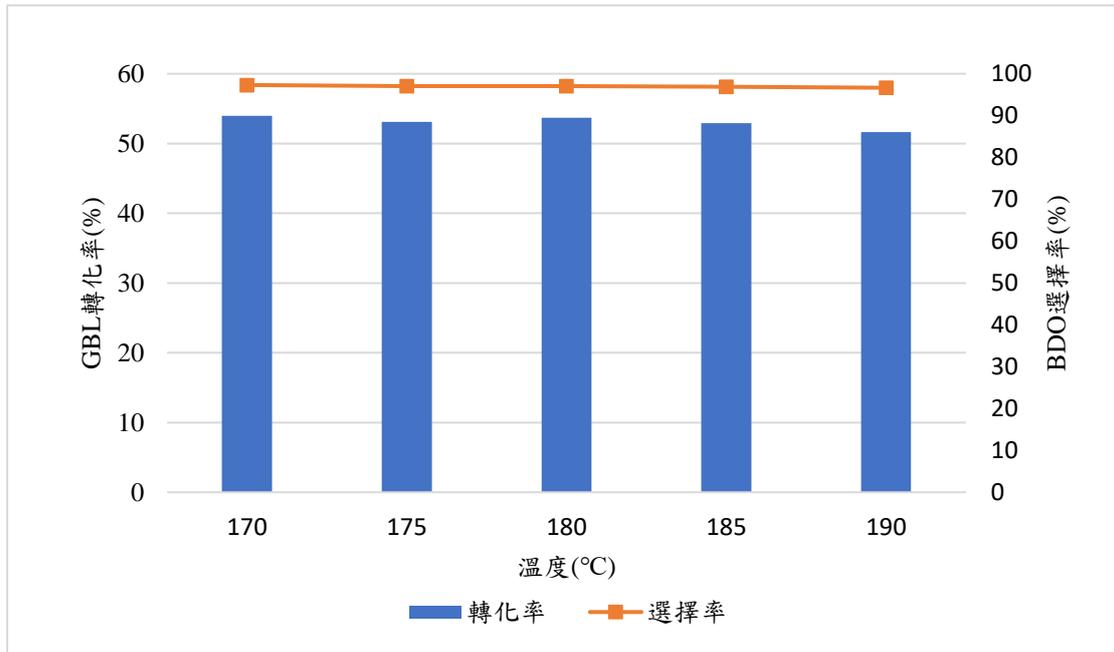


圖 4-10 壓力 400psi 下溫度對轉化率及 BDO 選擇率之影響(進料流  
料 3g/hr)

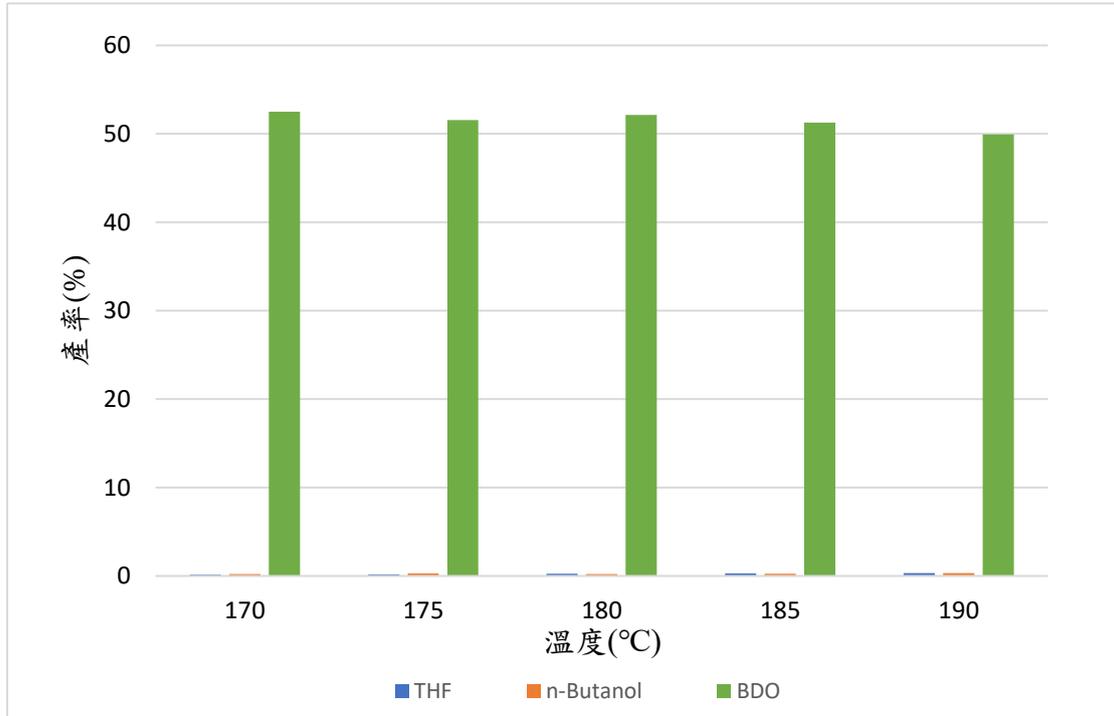


圖 4-11 壓力 400psi 下溫度對產率之影響(進料流量 3g/hr)

#### 4.2.6 進料流量 4(g/hr)、壓力 400psi、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)

結果顯示於表 4-8、圖 4-12 及圖 4-13。可以發現溫度變化對於 BDO 選擇率幾乎不影響，依然在 160°C 時有最高的 BDO 產率及轉化率，但溫度越低時，對轉化率影響較小。

表 4-8 溫度對氫化反應之影響(進料流量 4(g/hr))

溫度 (°C)	轉化率(%)	BDO 選擇率 (%)	產率(%)		
			THF	正丁醇	BDO
170	48.77	96.95	0.12	0.26	47.28
175	47.12	96.81	0.17	0.23	45.62
180	47.20	97.80	0.22	0.20	45.68
185	45.04	96.33	0.29	0.30	43.39
190	44.26	95.88	0.56	0.23	42.44

#### 實驗條件

Time on steam : 9 小時	壓力 : 400psi
液體流量 : 4g/hr	氣體流量 : 1800mL/min
觸媒重 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1/4): 40g	WHSV : 0.1hr <sup>-1</sup>

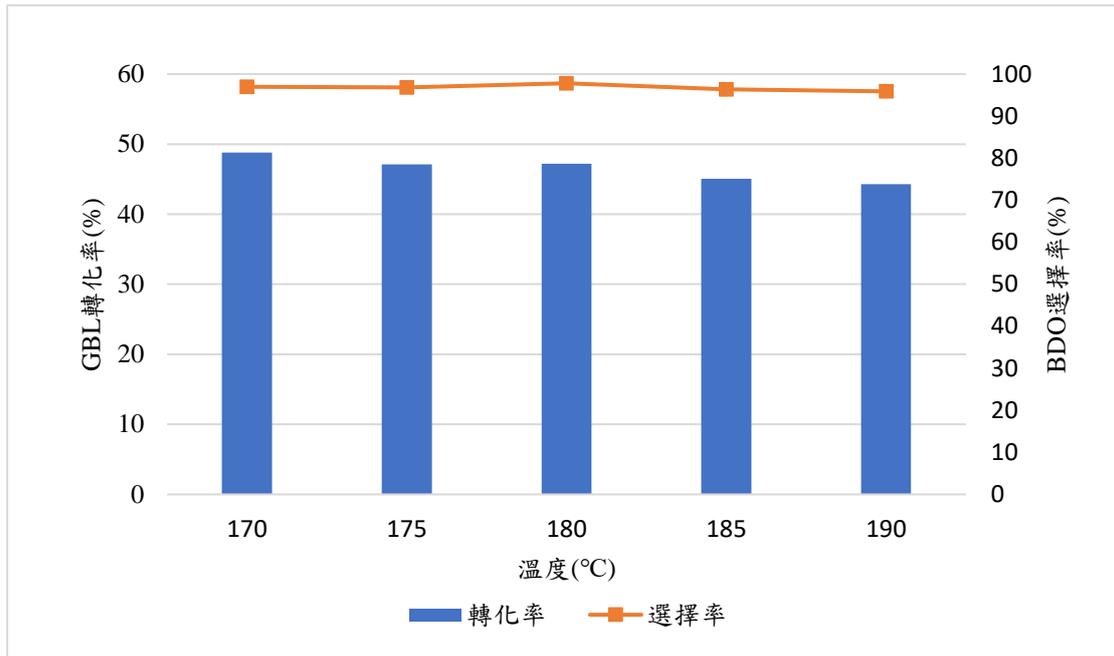


圖 4-12 壓力 400psi 下溫度對轉化率及 BDO 選擇率之影響(進料流量 4g/hr)

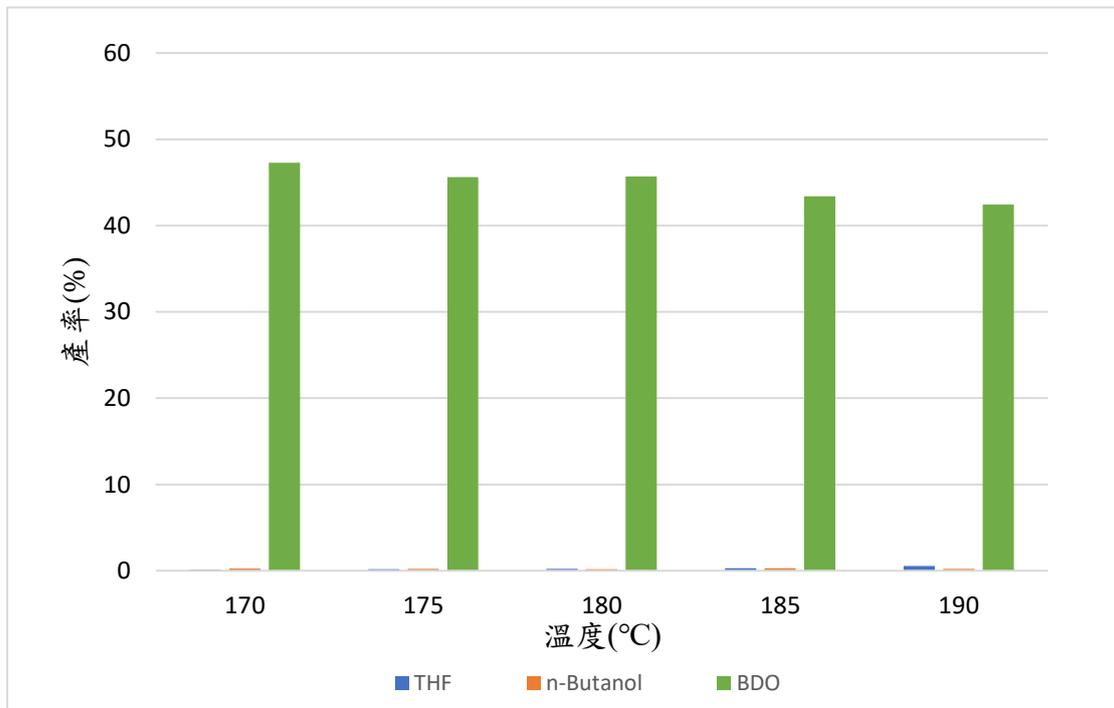


圖 4-13 壓力 400psi 下溫度對產率之影響(進料流量 4g/hr)

#### 4.2.7 進料流量 5(g/hr)、壓力 400psi、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)

結果顯示於表 4-9、圖 4-14 及圖 4-15。在流量越大時，溫度變化對轉化率影響不明顯，推測進料流量增加，滯留時間減少，導致沒有足夠時間在條件下反應完全，所以轉化率較為接近。

表 4-9 溫度對氫化反應之影響(進料流量 5(g/hr))

溫度 (°C)	轉化率(%)	BDO 選擇率 (%)	產率(%)		
			THF	正丁醇	BDO
170	41.15	96.59	0.17	0.17	39.74
175	39.72	96.33	0.22	0.20	38.27
180	41.50	96.29	0.29	0.20	39.96
185	37.18	95.84	0.34	0.21	35.63
190	36.66	95.28	0.54	0.23	34.93

#### 實驗條件

Time on steam : 9 小時	壓力 : 400psi
液體流量 : 5g/hr	氣體流量 : 1800mL/min
觸媒重 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1/4): 40g	WHSV : 0.125hr <sup>-1</sup>

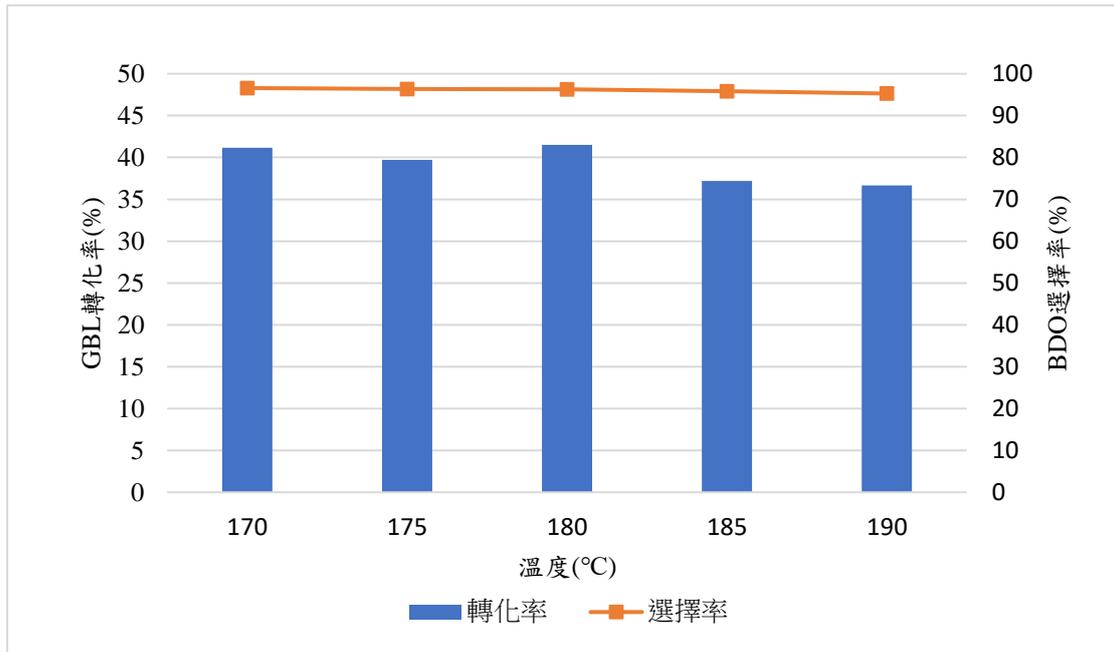


圖 4-14 壓力 400psi 下溫度對轉化率及 BDO 選擇率之影響(進料流量 5g/hr)

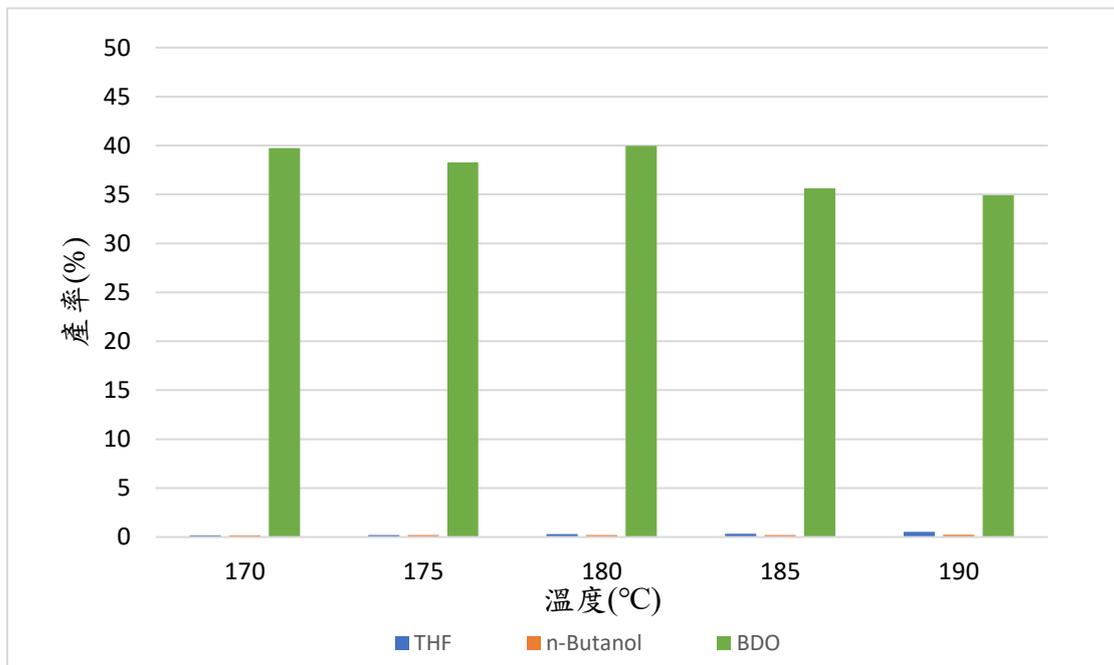


圖 4-15 壓力 400psi 下溫度對產率之影響(進料流量 5g/hr)

### 4.3 反應壓力對 $\gamma$ -丁內酯氫化反應之影響(Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒)

本部分為  $\gamma$ -丁內酯的氫化反應在固定進料流量、溫度及觸媒顆粒大小下，改變氫氣壓力在 200psi 至 1000psi，觀察對產物組成之影響。

#### 4.3.1 進料流量 2(g/hr)、溫度 180°C、完整觸媒(d<sub>p</sub>:5.4mm)

結果顯示於表 4-10、圖 4-16 及圖 4-17。從中可以發現壓力變化影響選擇率之程度不大，且 BDO 選擇率都達到 90%以上，轉化率及 BDO 產率隨壓力增加而上升，壓力對 THF 及正丁醇選擇率影響不大，在 700psi 至 800psi 的 THF 及正丁醇有最高的產率，而隨壓力上升又漂浮不定，推測因為產率過低，導致無法發現真實的影響關係。

表 4-10 壓力對氫化反應之影響(完整觸媒)

壓力(psi)	轉化率(%)	BDO 選擇率 (%)	產率(%)		
			THF	正丁醇	BDO
200	18.72	94.06	0.35	0.15	17.47
300	40.52	95.65	0.52	0.23	38.76
400	46.46	96.11	0.55	0.20	44.65
500	52.29	96.26	0.52	0.37	50.34
600	63.52	95.45	0.62	1.34	60.63
700	67.43	91.15	1.90	3.38	61.47
800	65.76	91.07	1.70	3.47	59.89
900	71.04	95.60	0.49	1.81	67.92
1000	73.18	95.58	0.84	1.61	69.95

實驗條件

Time on steam : 9 小時

溫度 : 180°C

液體流量 : 2g/hr

氣體流量 : 1800mL/min

觸媒重 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (完整): 40g

WHSV : 0.05hr<sup>-1</sup>

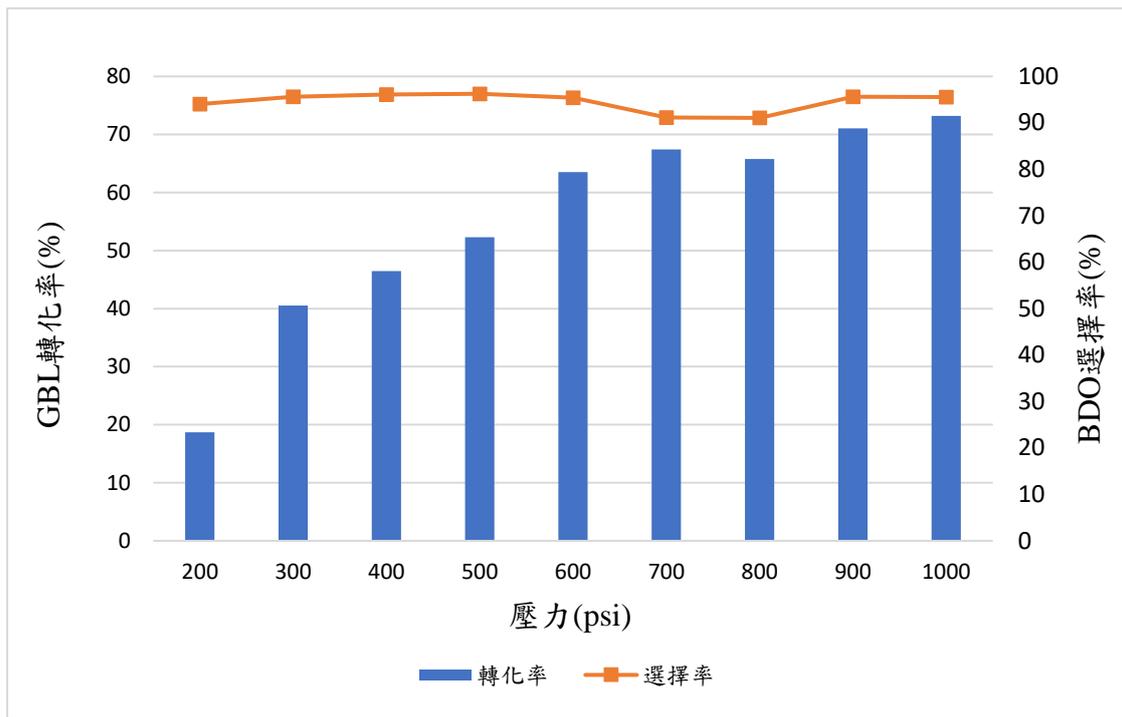


圖 4-16 溫度 180°C 下壓力對轉化率及 BDO 選擇率之影響(完整觸媒)

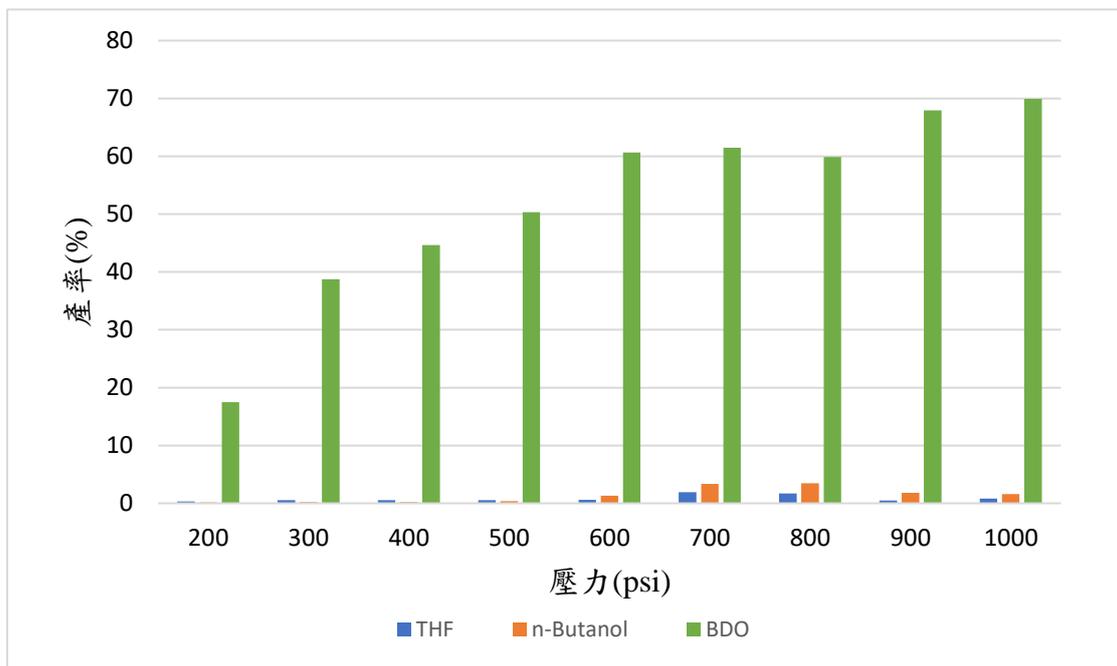


圖 4-17 溫度 180°C 下壓力對產率之影響(完整觸媒)

### 4.3.2 進料流量 2(g/hr)、溫度 180°C、1/2 觸媒( $d_p$ :4.3mm)

結果顯示於表 4-11、圖 4-18 及圖 4-19。在此條件下，當壓力超過 600psi 時，BDO 選擇率低於 90%，且在 1000psi 時更跌至 80%，雖然轉化率隨壓力增加而提高，但 BDO 產率在壓力超過 600psi 時，沒有隨壓力增加而提高反而飄浮不定。

表 4-11 壓力對氫化反應之影響(1/2 觸媒)

壓力 (psi)	轉化率(%)	BDO 選擇率 (%)	產率(%)		
			THF	正丁醇	BDO
200	18.74	91.98	0.40	0.56	17.23
300	39.85	96.70	0.12	0.13	38.53
400	53.61	94.30	0.67	1.43	50.56
500	65.47	96.81	0.52	0.61	63.38
600	74.12	93.03	1.09	3.41	68.95
700	77.79	85.67	1.82	5.29	66.64
800	83.05	88.25	1.09	7.24	73.29
900	85.52	89.07	0.74	6.77	76.17
1000	86.36	95.57	0.17	1.42	84.26

#### 實驗條件

Time on steam : 9 小時

溫度 : 180°C

液體流量 : 2g/hr

氣體流量 : 1800mL/min

觸媒重 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/2): 40g

WHSV : 0.05hr<sup>-1</sup>

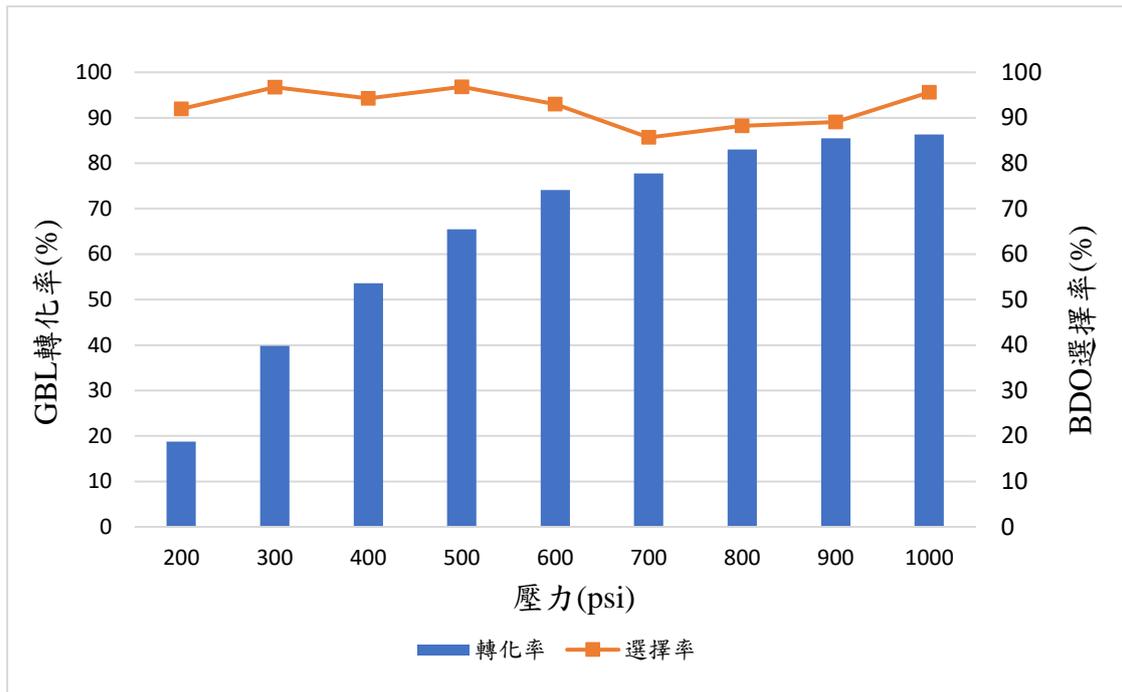


圖 4-18 溫度 180°C 下壓力對轉化率及 BDO 選擇率之影響(1/2 觸媒)

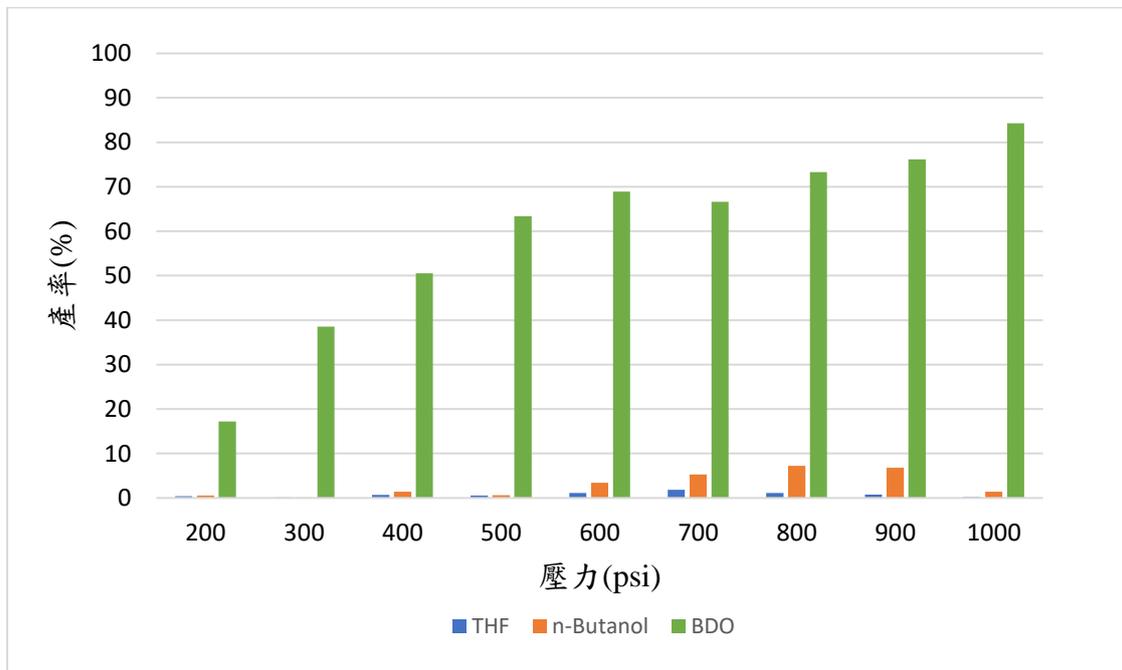


圖 4-19 溫度 180°C 下壓力對產率之影響(1/2 觸媒)

### 4.3.3 進料流量 2(g/hr)、溫度 180°C、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)

結果顯示於表 4-12、圖 4-20 及圖 4-21。可以發現在 200psi 至 600psi 時，轉化率及 BDO 產率增加速率較快，表示在這壓力範圍影響轉化率及 BDO 產率較大，在壓力超過 600psi 時，轉化率上升趨緩，而在這條件下，BDO 選擇率都達到 95%以上。

表 4-12 壓力對氫化反應之影響(1/4 觸媒)

壓力 (psi)	轉化率(%)	BDO 選擇率 (%)	產率(%)		
			THF	正丁醇	BDO
200	18.41	94.89	0.23	0.08	17.47
300	40.51	96.33	0.29	0.15	39.03
400	60.19	96.82	0.27	0.61	58.27
500	66.57	97.33	0.47	0.33	64.79
600	81.33	96.14	0.41	2.12	78.19
700	82.12	98.36	0.19	0.51	80.77
800	85.24	98.18	0.45	0.55	83.69
900	86.05	98.67	0.24	0.36	84.90
1000	88.09	99.13	0.09	0.19	87.32

#### 實驗條件

Time on steam : 9 小時

溫度 : 180°C

液體流量 : 2g/hr

氣體流量 : 1800mL/min

觸媒重 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/4): 40g

WHSV : 0.05hr<sup>-1</sup>

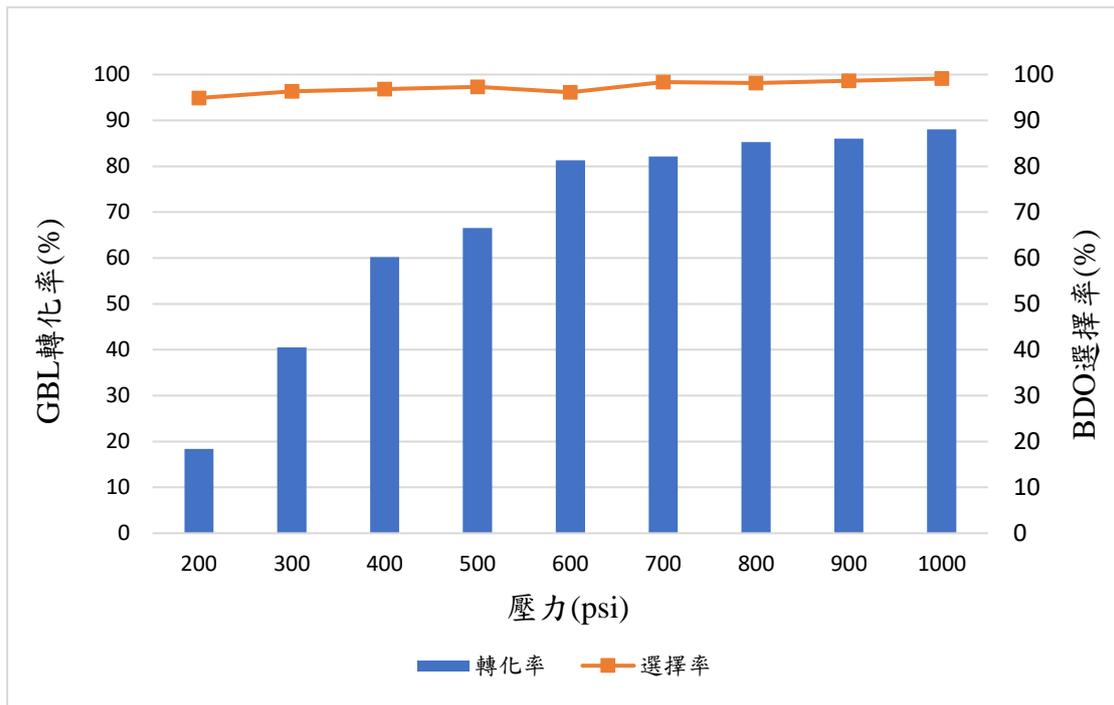


圖 4-20 溫度 180°C 下壓力對轉化率及 BDO 選擇率之影響(1/4 觸媒)

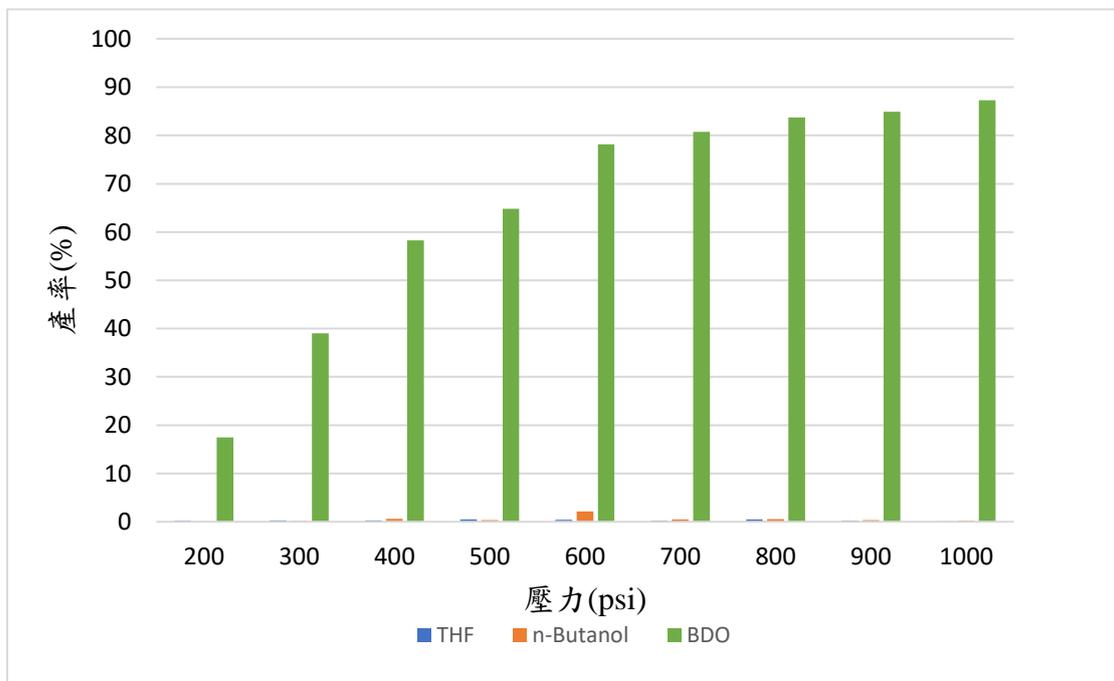


圖 4-21 溫度 180°C 下壓力對產率之影響(1/4 觸媒)

#### 4.4 觸媒大小對氫化反應之影響( $d_p$ : 5.4mm、4.3mm、3.4mm)

將銅鋅觸媒切半及切四分之一大小，反應物能夠迅速擴散至活性點進行反應，以提升轉化率，本部份觀察改變顆粒大小對轉化率及產率之影響。

##### 4.4.1 進料流量 2(g/hr)、壓力 600psi

結果顯示於表 4-13、圖 4-22 及圖 4-23。能發現在不同溫度的條件下，觸媒顆粒越小 BDO 產率越高，推測觸媒顆粒越小，反應物擴散至活性點越快速，讓反應速率增加，使 BDO 產率變大，可以判斷觸媒顆粒尺寸越小受到 internal diffusion resistance 之影響較小，觸媒大小改變對 BDO 選擇率影響不大，而觸媒大小變化對 THF 及正丁醇產率較沒有太大影響，因為 BDO 轉換成 THF 及正丁醇之反應速率較慢。

表 4-13 固定壓力 600psi 改變 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒大小對氫化反應之

影響

溫度 (°C)	dp(mm)	轉化率 (%)	BDO 選擇率 (%)	產率(%)		
				THF	正丁醇	BDO
160	5.4	68.35	96.21	0.14	1.55	65.75
160	4.3	78.27	98.51	0.09	0.32	77.1
160	3.4	81.24	98.25	0.08	0.66	79.82
170	5.4	65.45	94.17	1.47	1.50	61.64
170	4.3	76.86	93.00	0.96	3.80	71.48
170	3.4	82.78	96.22	0.28	2.28	79.65
180	5.4	63.52	95.45	0.62	1.34	60.63
180	4.3	74.12	93.03	1.09	3.41	68.95
180	3.4	81.33	96.14	0.41	2.12	78.19
190	5.4	58.68	95.34	0.88	0.88	55.95
190	4.3	68.77	92.47	1.93	2.53	63.59
190	3.4	74.40	97.73	0.26	0.59	72.71
200	5.4	57.17	94.30	1.43	0.90	53.91
200	4.3	63.74	95.16	1.44	0.75	60.65
200	3.4	63.28	94.07	2.03	0.87	59.52

實驗條件

Time on steam : 9 小時	壓力 : 600psi
液體流量 : 2g/hr	氣體流量 : 1800mL/min
觸媒重 Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 40g	WHSV : 0.05hr <sup>-1</sup>

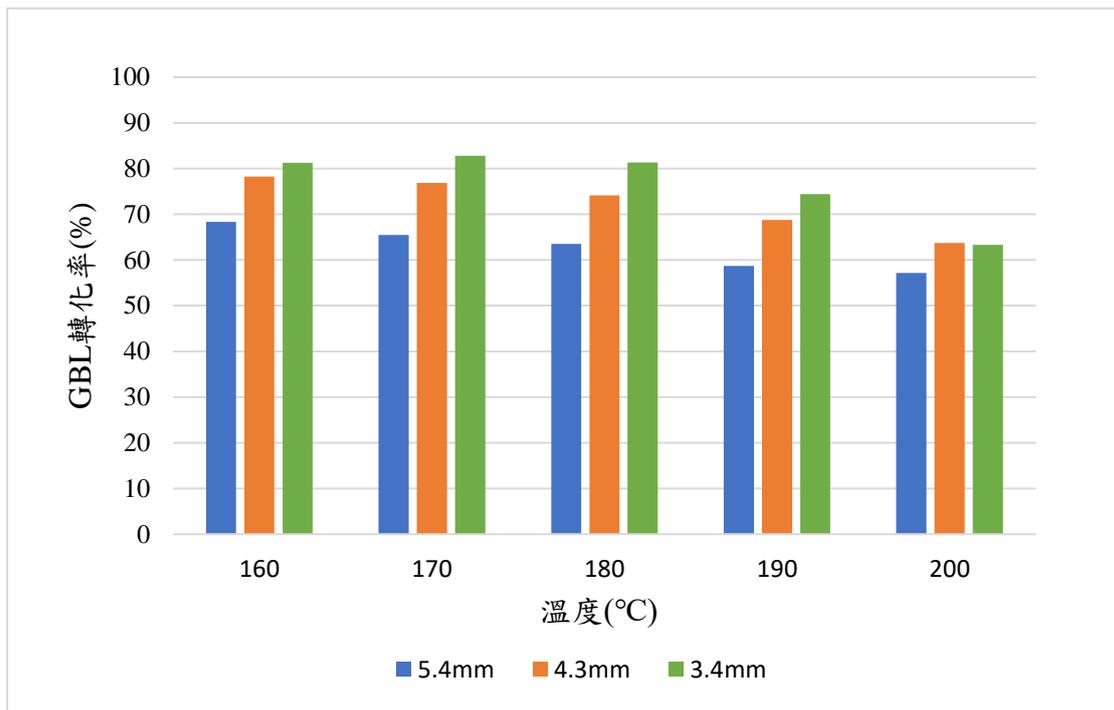


圖 4-22 改變 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒大小之轉化率比較(壓力 600psi)

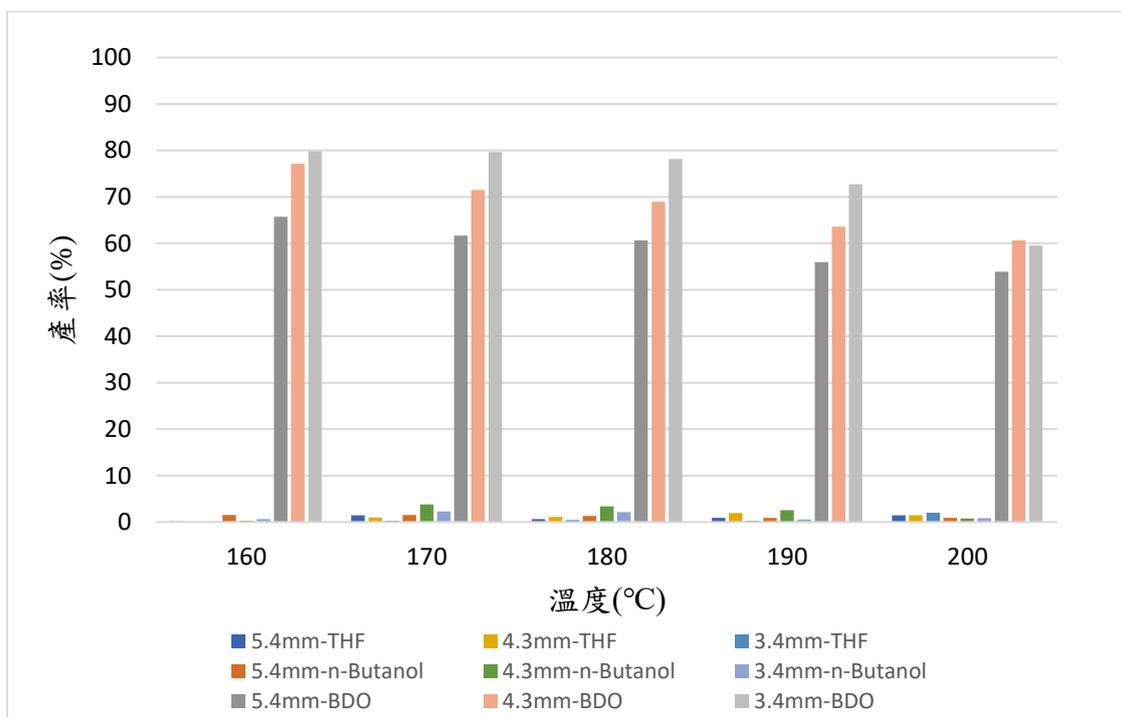


圖 4-23 改變 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒大小之產率比較(壓力 600psi)

#### 4.4.2 進料流量 2(g/hr)、溫度 180°C

結果顯示於表 4-14、圖 4-24 及圖 4-25。可以發現壓力變化的條件下，觸媒越小轉化率越高，推測因為觸媒顆粒大小影響反應速率，進而影響轉化率，而觸媒大小對其 BDO 選擇率影響不大，在壓力低於 300psi 以下時，改變觸媒大小對轉化率幾乎沒有影響，推測在壓力小時濃度低反應速率較小，使觸媒顆粒改變對轉化率沒有太大影響，當壓力達 800psi 以上時，在 4.3mm 及 3.4mm 觸媒之轉化率很接近，推測此時轉化率已接近平衡，使得觸媒顆粒大小對轉化率影響變小，觸媒顆粒越小，BDO 產率也越大，是因為觸媒顆粒小時，反應物能迅速擴散至活性點進行反應，使氫化反應效果變好，有利於 GBL 氫化成 BDO。

表 4-14 固定溫度 180°C 改變 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒大小對氫化反應之

影響

壓力 (psi)	dp(mm)	轉化率 (%)	BDO			
			選擇率 (%)	THF	產率(%)	
					正丁醇	BDO
200	5.4	18.72	94.06	0.35	0.15	17.47
200	4.3	18.74	91.98	0.40	0.56	18.74
200	3.4	18.41	94.89	0.23	0.08	17.47
300	5.4	40.52	95.65	0.52	0.23	38.76
300	4.3	39.85	96.38	0.12	0.13	39.85
300	3.4	40.51	96.33	0.29	0.15	39.03
400	5.4	46.46	96.11	0.55	0.20	44.65
400	4.3	53.61	94.30	0.67	1.43	50.56
400	3.4	60.19	96.82	0.27	0.61	58.27
500	5.4	52.29	96.26	0.52	0.37	50.34
500	4.3	65.47	96.81	0.52	0.61	65.47
500	3.4	66.57	97.33	0.47	0.33	64.79
600	5.4	63.52	95.45	0.62	1.34	60.63
600	4.3	74.12	93.03	1.09	3.41	68.95
600	3.4	81.33	96.14	0.41	2.12	78.19
700	5.4	67.43	91.15	1.90	3.38	61.47
700	4.3	77.79	85.67	1.82	5.29	66.64
700	3.4	82.12	98.36	0.19	0.51	80.77
800	5.4	65.76	91.07	1.70	3.47	59.89
800	4.3	83.05	88.25	1.09	7.24	73.29
800	3.4	85.24	98.18	0.45	0.55	83.69
900	5.4	71.04	95.60	0.49	1.81	67.92
900	4.3	85.52	89.07	0.74	6.77	76.17
900	3.4	86.05	98.67	0.24	0.36	84.90
1000	5.4	73.18	95.58	0.84	1.61	69.95
1000	4.3	86.36	95.57	0.17	1.42	86.36
1000	3.4	88.09	99.13	0.09	0.19	87.32

### 實驗條件

Time on steam : 9 小時

壓力 : 600psi

液體流量 : 2g/hr

氣體流量 : 1800mL/min

觸媒重 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 40g

WHSV : 0.05hr<sup>-1</sup>

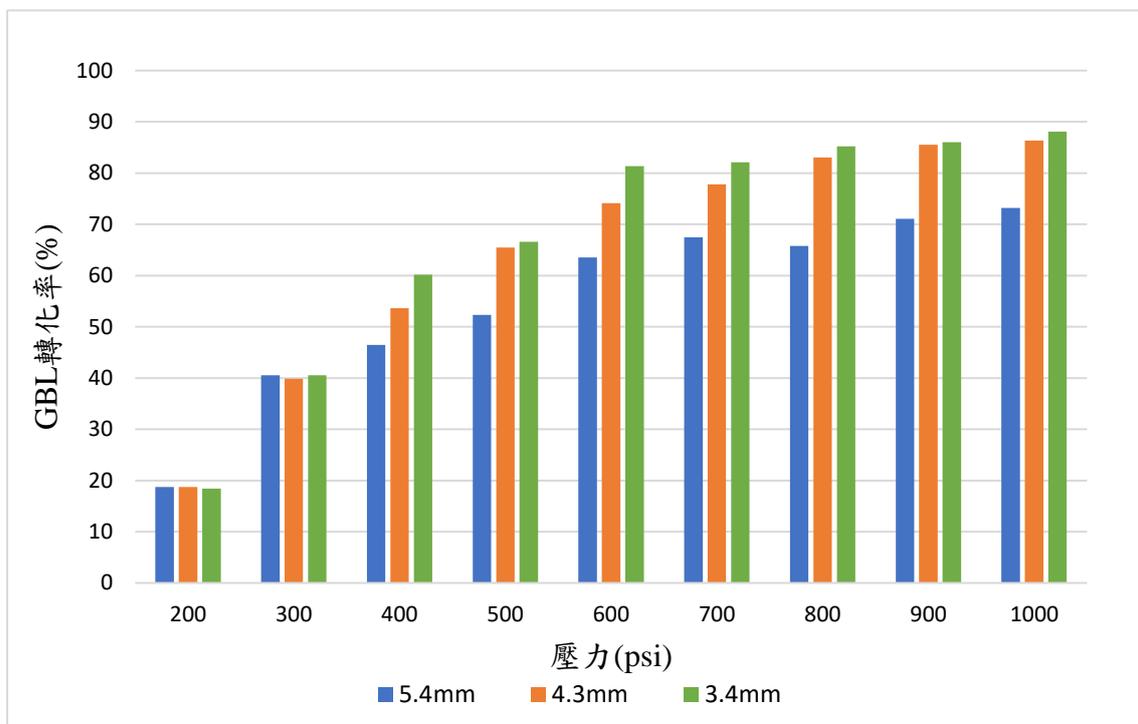


圖 4-24 改變 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒大小之轉化率比較(溫度 180°C)

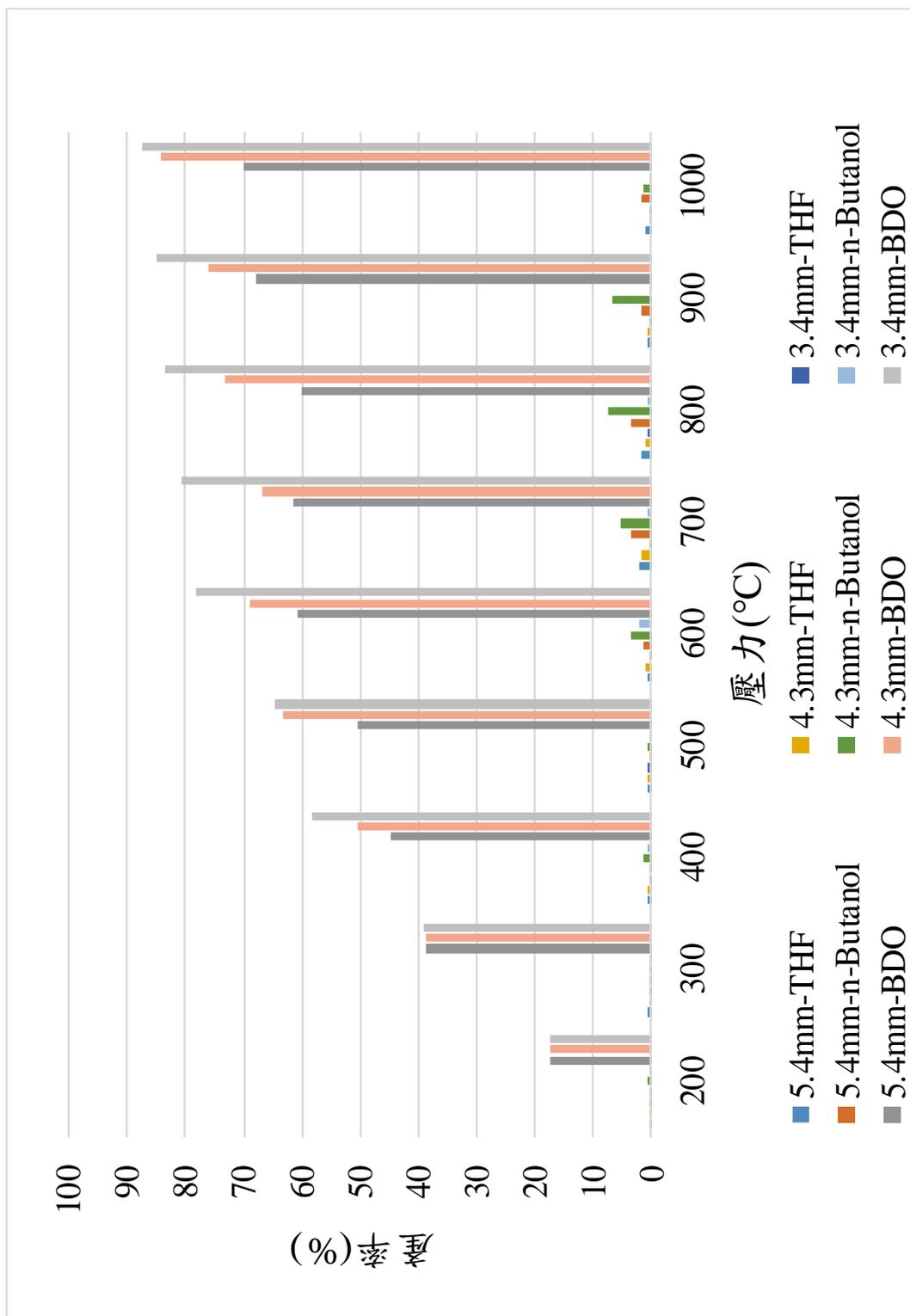


圖 4-25 改變 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒大小之轉化率比較(溫度 180°C)

#### 4.5 進料流量對 $\gamma$ -丁內酯氫化反應之影響(Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒)

本部分為  $\gamma$ -丁內酯的氫化反應在固定溫度、壓力及觸媒顆粒大小下，改變其進料流量，觀察對產物組成之影響。

##### 4.5.1 壓力 400psi、溫度 170°C、1/4 觸媒(d<sub>p</sub>:3.4mm)

結果顯示於表 4-15、圖 4-26 及圖 4-27。可以發現流量變大時，轉化率隨之減少，且 BDO 產率也跟著減少，但不影響 BDO 選擇率，且保持在 95%以上，推測進料流量增加，使得在觸媒上的滯留時間變短，導致轉化率變低。

表 4-15 進料流量對氫化反應之影響(溫度 170°C)

進料流量 (g/hr)	WHSV (hr <sup>-1</sup> )	轉化率 (%)	BDO 選擇率 (%)	F <sub>BDO</sub> (mol/hr)	產率(%)		
					THF	正丁醇	BDO
2	0.10	62.98	98.02	0.0086	0.09	0.18	61.66
3	0.15	53.96	97.31	0.0161	0.13	0.22	52.51
4	0.20	48.77	96.95	0.0238	0.12	0.26	47.28
5	0.25	41.15	96.59	0.0342	0.17	0.17	39.74

#### 實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

溫度：170°C

氣體流量：1800mL/min

觸媒重 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/4): 20g

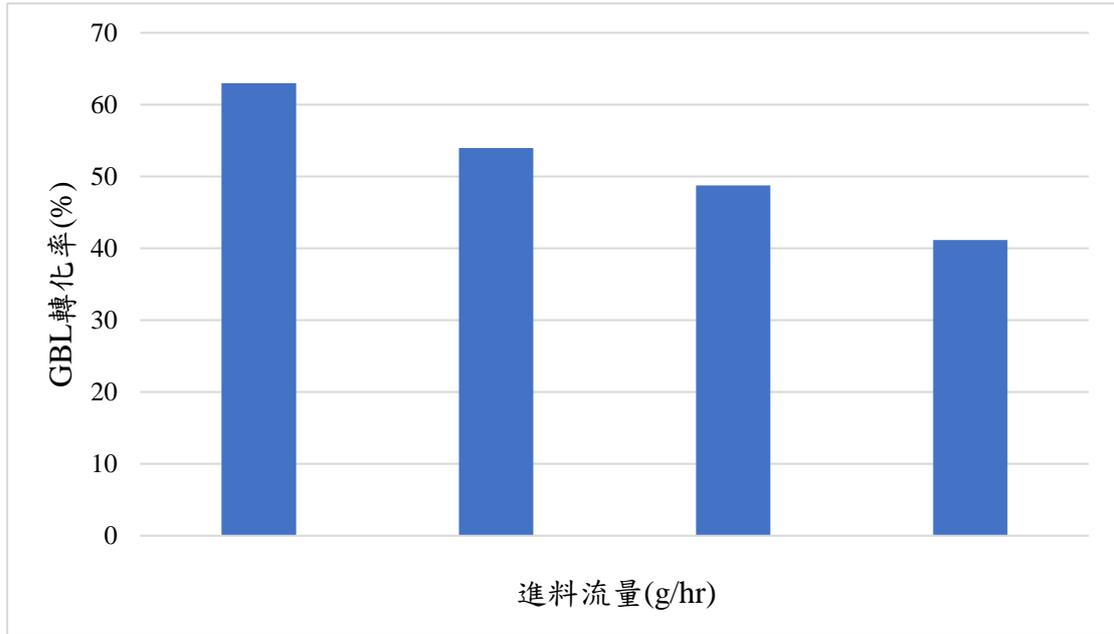


圖 4-26 進料流量對轉化率之影響(溫度 170°C)

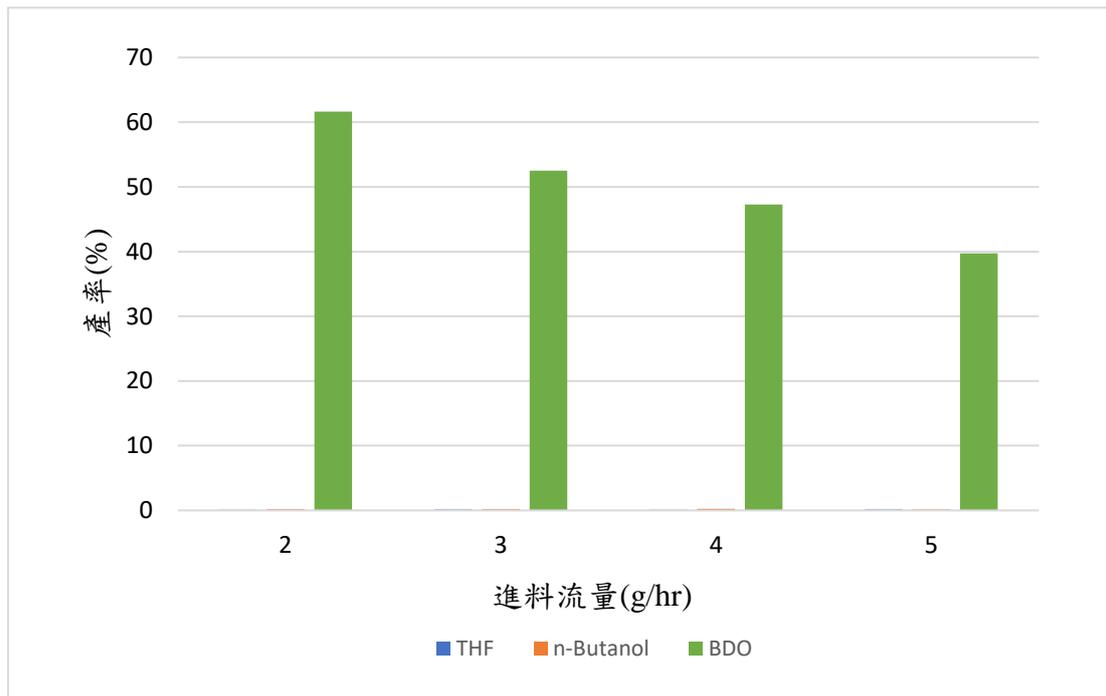


圖 4-27 進料流量對產率之影響(溫度 170°C)

#### 4.5.2 壓力 400psi、溫度 175°C、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)

結果顯示於表 4-16、圖 4-28 及圖 4-29。當進料流量增減少，轉化率及 BDO 產率隨之增加，且 BDO 選擇率皆達到 95%以上，而 THF 及正丁醇產率低。

表 4-16 進料流量對氫化反應之影響(溫度 175°C)

進料流量 (g/hr)	WHSV (hr <sup>-1</sup> )	轉化率 (%)	BDO 選擇率 (%)	F <sub>BDO</sub> (mol/hr)	產率(%)		
					THF	正丁醇	BDO
2	0.10	61.53	97.67	0.0089	0.22	0.18	60.10
3	0.15	53.12	97.05	0.0164	0.19	0.28	51.55
4	0.20	47.12	96.81	0.0246	0.17	0.23	45.62
5	0.25	39.72	96.33	0.0350	0.22	0.20	38.27

#### 實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

溫度：175°C

氣體流量：1800mL/min

觸媒重 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/4): 20g

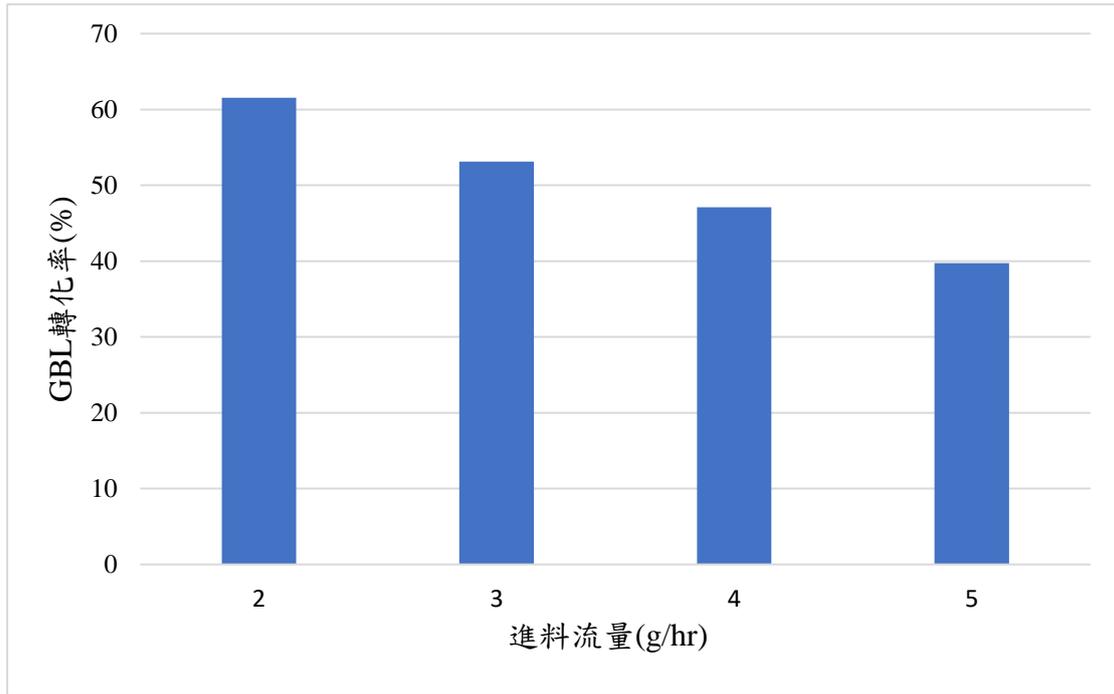


圖 4-28 進料流量對轉化率之影響(溫度 175°C)

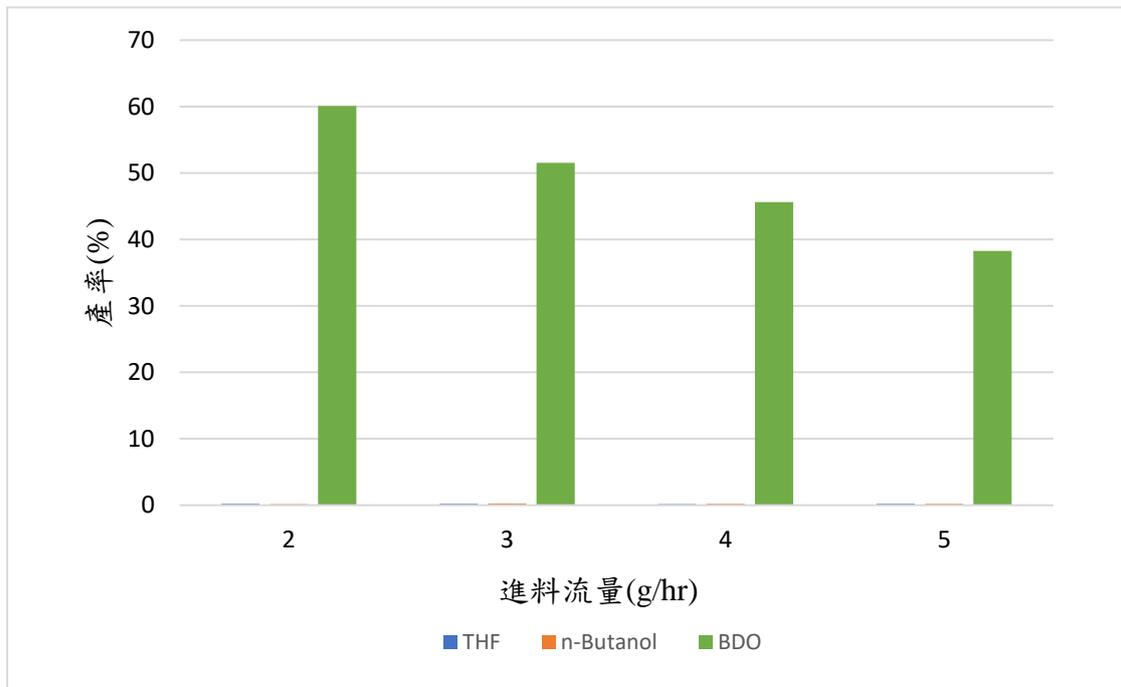


圖 4-29 進料流量對產率之影響(溫度 175°C)

### 4.5.3 壓力 400psi、溫度 180°C、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)

結果顯示於表 4-17、圖 4-30 及圖 4-31。可以發現此反應不利於 THF 及正丁醇生成，而由於 THF 及正丁醇產率過低，導致無法得知進料流量對它們的影響。當進料流量的增加，轉化率及 BDO 會降低，但出口 BDO 莫耳流量( $F_{BDO}$ )會隨進料流量增加而增加。

表 4-17 進料流量對氫化反應之影響(溫度 180°C)

進料流量 (g/hr)	WHSV (hr <sup>-1</sup> )	轉化率 (%)	BDO 選擇率 (%)	$F_{BDO}$ (mol/hr)	產率(%)		
					THF	正丁醇	BDO
2	0.10	60.12	97.64	0.0093	0.21	0.13	58.71
3	0.15	53.72	97.08	0.0161	0.26	0.21	52.15
4	0.20	47.20	96.80	0.0246	0.22	0.20	45.68
5	0.25	41.50	96.29	0.0340	0.29	0.20	39.96

#### 實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

溫度：180°C

氣體流量：1800mL/min

觸媒重 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/4): 20g

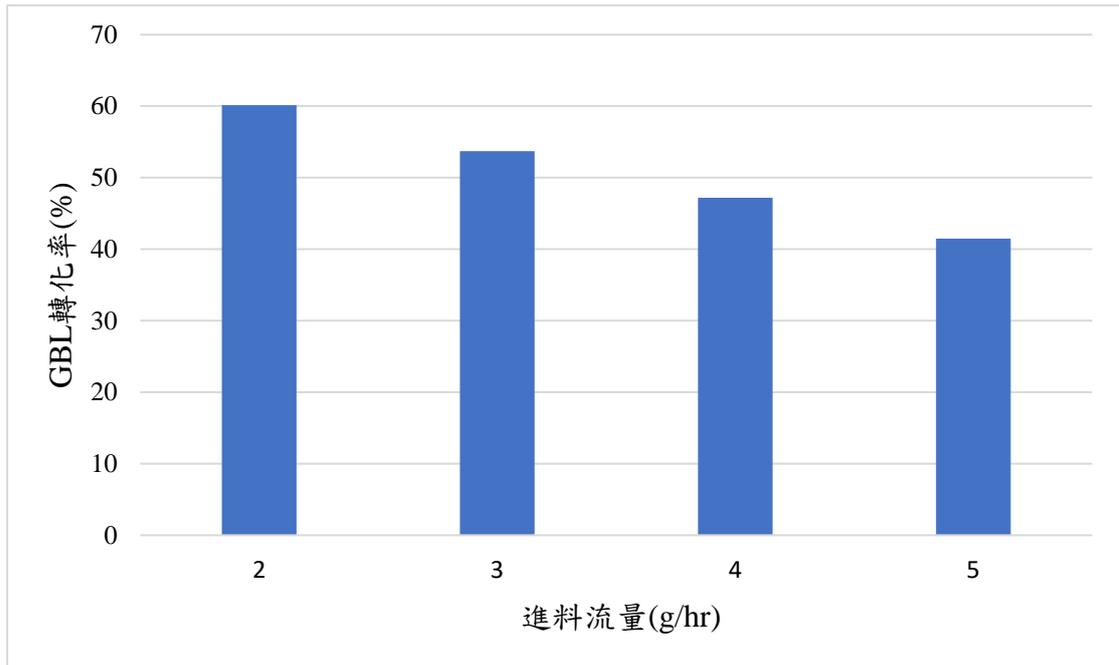


圖 4-30 進料流量對轉化率之影響(溫度 180°C)

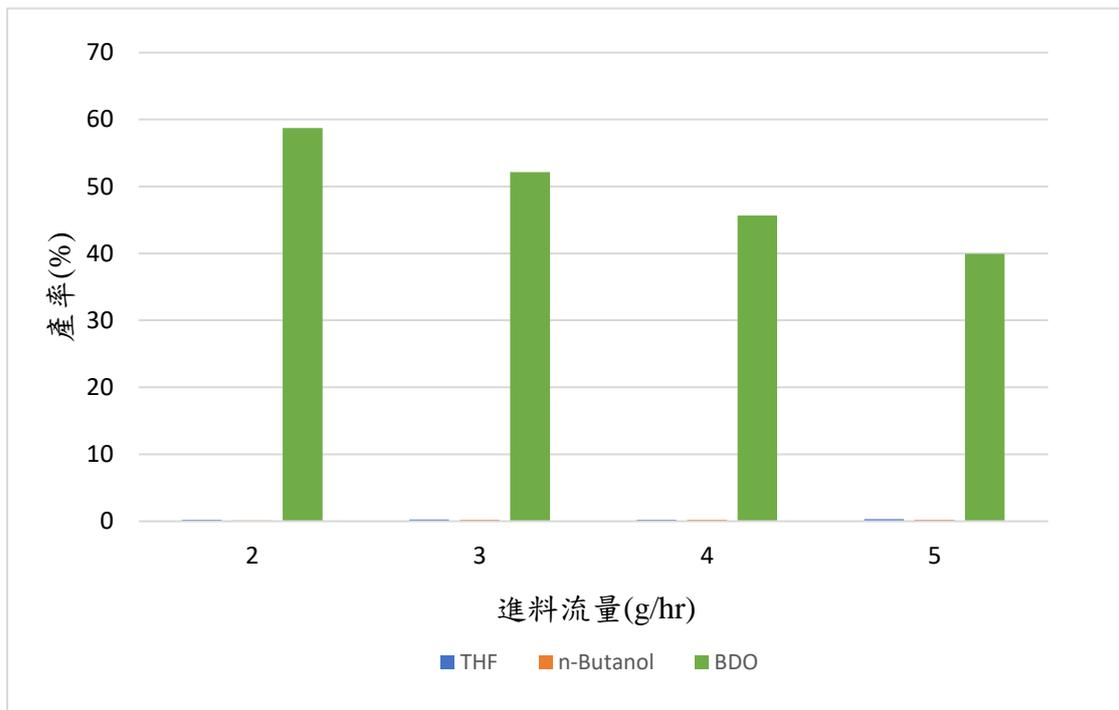


圖 4-31 進料流量對產率之影響(溫度 180°C)

#### 4.5.4 壓力 400psi、溫度 185°C、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)

結果顯示於表 4-18、圖 4-32 及圖 4-33。BDO 選擇率都達到 95% 以上，可以看出此觸媒對 GBL 氫化成 BDO 之選擇性很高，轉化率隨著流量變大而降低。

表 4-18 進料流量對氫化反應之影響(溫度 185°C)

進料流量 (g/hr)	WHSV (hr <sup>-1</sup> )	轉化率 (%)	BDO 選擇率 (%)	F <sub>BDO</sub> (mol/hr)	產率(%)		
					THF	正丁醇	BDO
2	0.10	56.95	97.48	0.0100	0.18	0.16	55.51
3	0.15	52.93	96.89	0.0164	0.28	0.27	51.28
4	0.20	45.04	96.33	0.0256	0.29	0.30	43.39
5	0.25	37.18	95.84	0.0365	0.34	0.21	35.63

#### 實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

溫度：185°C

氣體流量：1800mL/min

觸媒重 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/4): 20g

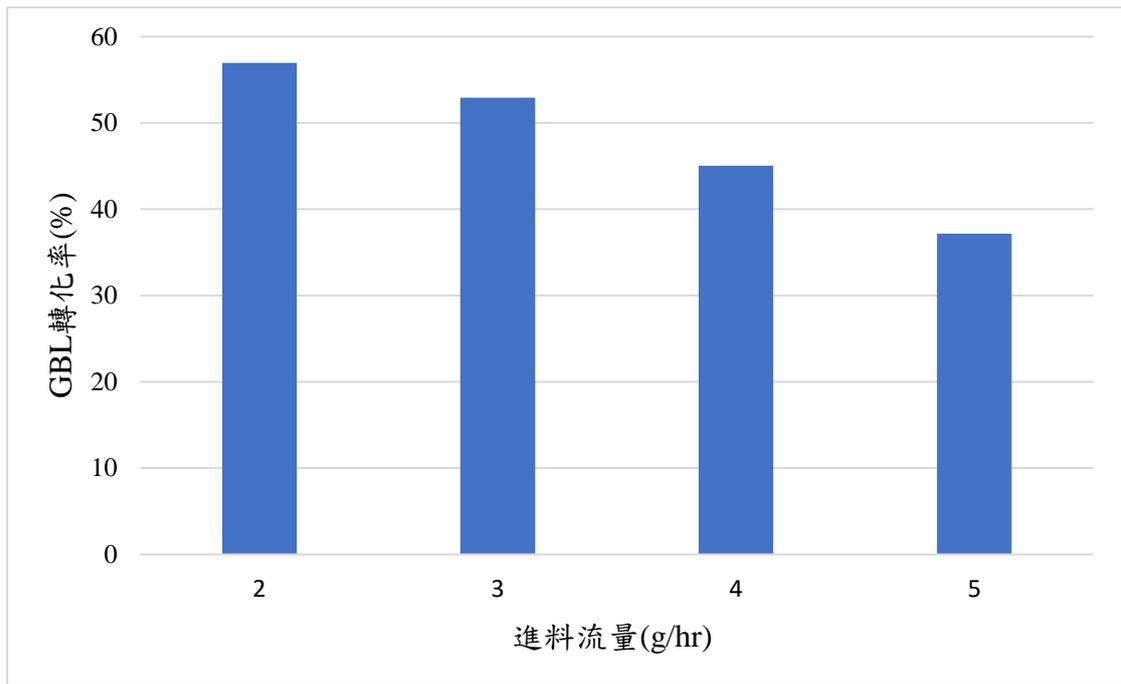


圖 4-32 進料流量對轉化率之影響(溫度 185°C)

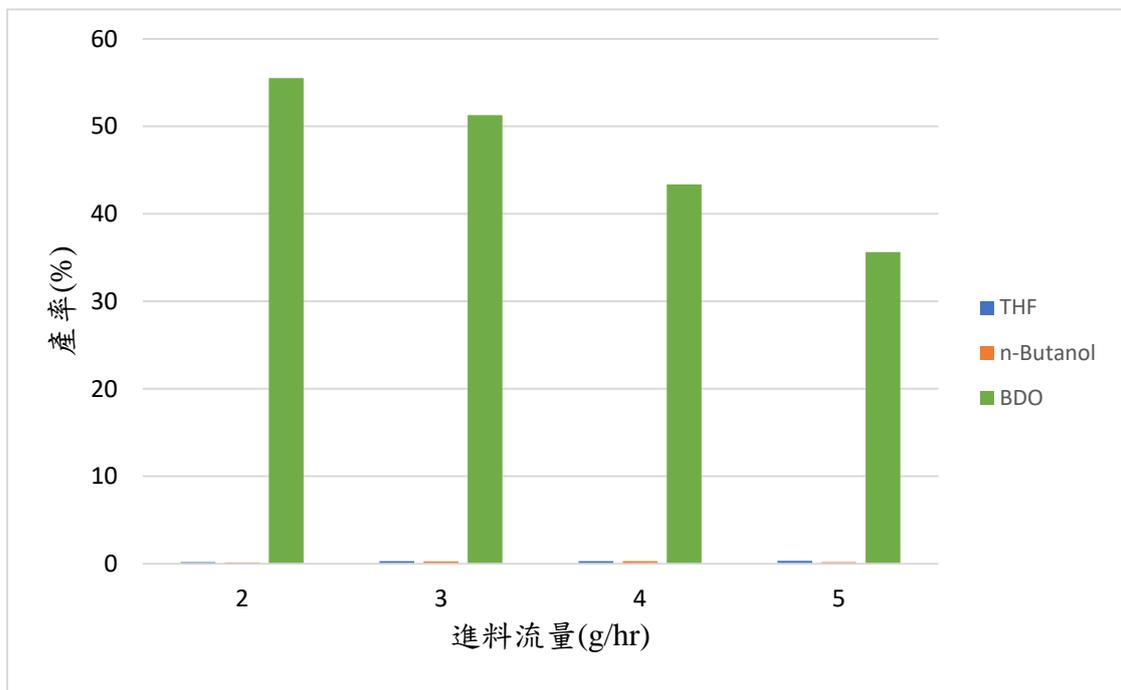


圖 4-33 進料流量對產率之影響(溫度 185°C)

#### 4.5.5 壓力 400psi、溫度 190°C、1/4 觸媒( $d_p$ :3.4mm)

結果顯示於表 4-19、圖 4-34 及圖 4-35。可以發現不管在什麼溫度下的進料流量改變，對 BDO 的選擇率都不影響，且都達到 95%以上，而轉化率及 BDO 產率都隨進料流量增加而降低，推測此觸媒有利於 GBL 氫化成 BDO。

表 4-19 進料流量對氫化反應之影響(溫度 190°C)

進料流量 (g/hr)	WHSV (hr <sup>-1</sup> )	轉化率 (%)	BDO 選擇率 (%)	F <sub>BDO</sub> (mol/hr)	產率(%)		
					THF	正丁醇	BDO
2	0.10	53.41	96.17	0.0108	0.63	0.37	51.37
3	0.15	51.66	96.66	0.0169	0.33	0.31	49.94
4	0.20	44.26	95.88	0.0259	0.56	0.23	42.44
5	0.25	36.66	95.28	0.0368	0.54	0.23	34.93

#### 實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

溫度：190°C

氣體流量：1800mL/min

觸媒重 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1/4): 20g

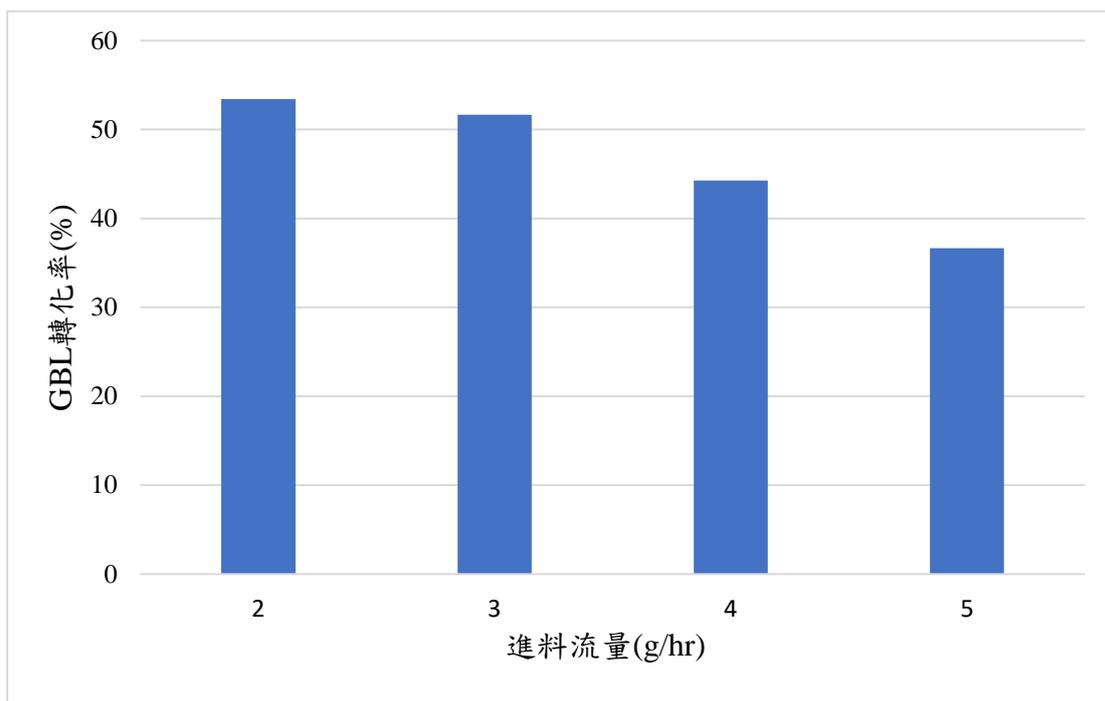


圖 4-34 進料流量對轉化率之影響(溫度 190°C)

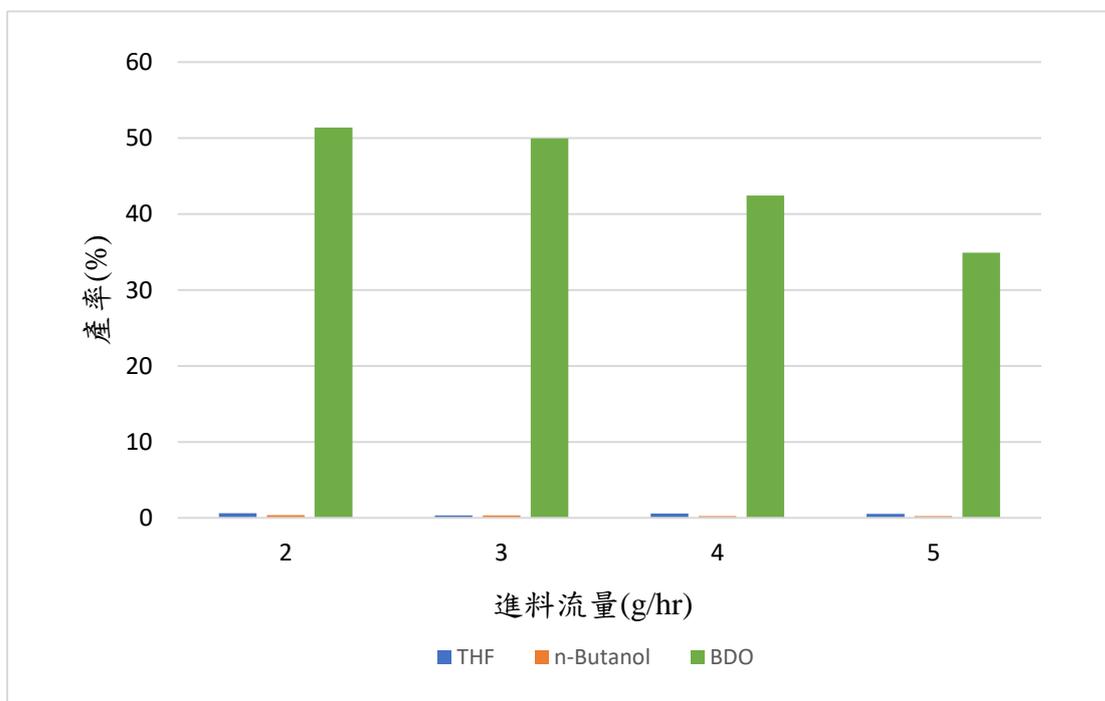


圖 4-35 進料流量對產率之影響(溫度 190°C)

#### 4.6 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 與 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd 對 $\gamma$ -丁內酯氫化之影響

本部分為  $\gamma$ -丁內酯之氫化反應，在溫度 180°C、進料流量 2g/hr、壓力 400psi 和 600psi 下，改變觸媒顆粒大小和完整觸媒添加 Pd 之轉化率、產率、BDO 選擇率比較。

結果顯示於表 4-20、圖 4-36 及圖 4-37，可以發現 BDO 選擇率不受觸媒改變之影響，完整觸媒( $d_p=5.4\text{mm}$ )大小時添加 Pd，轉化率有明顯上升，但在 1/4 觸媒( $d_p=3.4\text{mm}$ )時之轉化率已經很接近平衡轉化率(400psi 及 600psi 平衡轉化率分別為 0.635 及 0.792)，所以添加 Pd 在 1/4 觸媒上沒有太大意義，而 Pd 價格昂貴，所以此氫化反應可以讓觸媒變小代替添加 Pd。

表 4-20 觸媒大小及添加 Pd 對氫化反應之影響

觸媒	壓力 (psi)	轉化率 (%)	BDO 選擇率 (%)	產率(%)		
				THF	正丁醇	BDO
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (d <sub>p</sub> =5.4mm)	400	46.46	96.11	0.55	0.20	44.65
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (d <sub>p</sub> =4.3mm)	400	53.61	94.30	0.67	1.43	50.56
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (d <sub>p</sub> =3.4mm)	400	60.19	96.82	0.27	0.61	58.27
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pd(d <sub>p</sub> =5.4mm)	400	51.61	95.84	0.92	0.19	49.43
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (d <sub>p</sub> =5.4mm)	600	63.52	95.45	0.62	1.34	60.63
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (d <sub>p</sub> =4.3mm)	600	74.12	93.03	1.09	3.41	68.95
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (d <sub>p</sub> =3.4mm)	600	81.33	96.14	0.41	2.12	78.19
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pd(d <sub>p</sub> =5.4mm)	600	70.33	96.13	0.85	1.03	67.60

實驗條件

Time on steam : 9 小時	溫度 : 180°C
液體流量 : 2g/hr	氣體流量 : 1800mL/min
觸媒重 : 40g	WHSV : 0.05hr <sup>-1</sup>

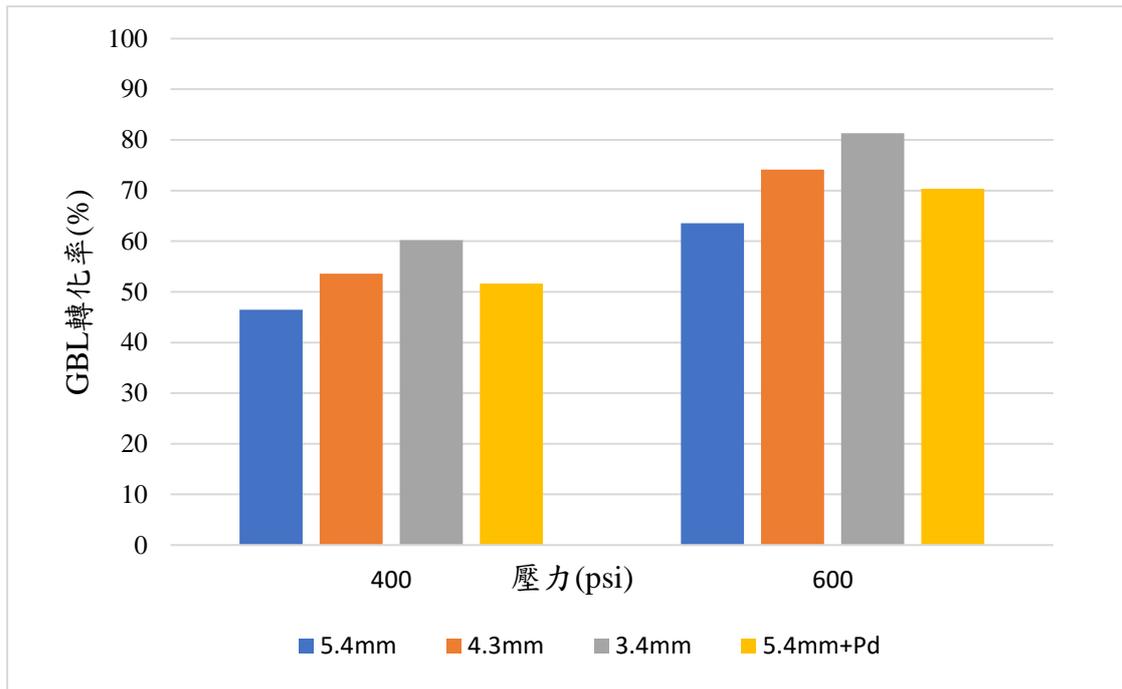


圖 4-36 不同觸媒對轉化率之影響

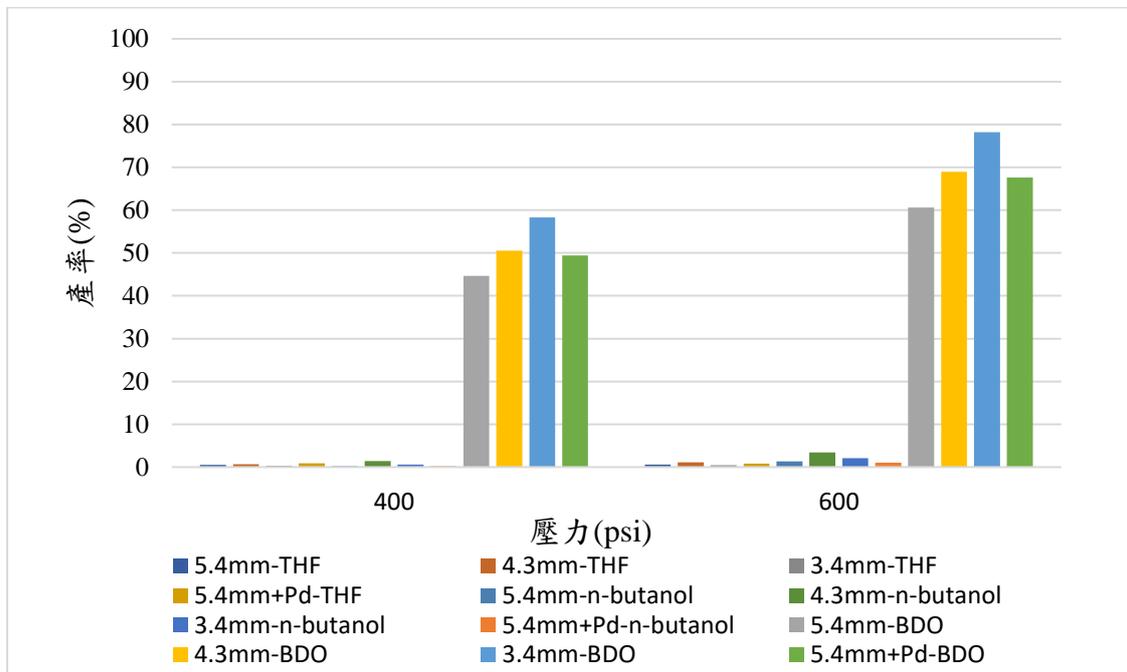


圖 4-37 不同觸媒對產率之影響

#### 4.7 $\gamma$ -丁內酯氫化反應之動力學分析

本部分探討 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒催化  $\gamma$ -丁內酯的動力學，利用實驗數據結合理論公式，作為進一步研究探討的基礎。

在實驗中反應物  $\gamma$ -丁內酯為限量試劑，在 400psi、180°C 且流量 2-5g/hr 時，濃度為  $3.5 \times 10^{-3}$  至  $8.7 \times 10^{-3}$  mol/L，而氫氣為過量濃度為 0.729 至 0.724 mol/L，所以能把反應前後之氫氣濃度當為定值，與反應速率常數合併，所以我們將此反應視為一級反應。

固定床反應器的 design equation :  $-r'_A = F_{A0} \frac{dX}{dW}$ .....(1)

Rate law 可表示為 :  $-r'_A = \frac{k}{RT} \left( P_A - \frac{P_B}{K_P} \right)$ .....(2)

將(1)、(2)兩式作合併 :  $F_{A0} \frac{dX}{dW} = \frac{k}{RT} \left( P_A - \frac{P_B}{K_P} \right)$ .....(3)

而  $P_A = P_{A0} \frac{1-X}{1+\varepsilon X}$ 、 $P_B = P_{A0} \frac{X}{1+\varepsilon X}$

由於  $\varepsilon$  很小，所以可以化簡為 :  $P_A = P_{A0}(1 - X)$ 、 $P_B = P_{A0}X$

將  $P_A$ 、 $P_B$  帶入(3)式，可化簡為 :  $F_{A0} \frac{dX}{dW} = \frac{k}{RT} \left[ (1 - X) - \frac{P_{A0}X}{K_P} \right]$  ... (4)

將  $P_{A0}$  提出來且  $F_{A0} = C_{A0}v_0$ 、 $C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT}$

將其帶入(4)式作移項約分，可化簡為 :  $\frac{k}{v_0} dW = \frac{1}{[(1-x) - \frac{x}{K_P}]} dX$ .....(5)

將(5)式兩邊同時積分可得 :  $\int_0^W \frac{k}{v_0} dW = \int_0^X \frac{1}{[(1-x) - \frac{x}{K_P}]} dX$ .....(6)

積分完可得方程式 :  $\frac{kW}{v_0} = \frac{K_P}{(1+K_P)} \times \left[ \ln \frac{K_P}{K_P - (1+K_P)X} \right]$ .....(7)

由於  $WHSV = \frac{W_0}{W}$ ，所以將(7)式同除以密度  $\rho$

最後可得方程式 :  $\frac{k}{WHSV} = \frac{K_P}{(1+K_P)\rho} \times \left[ \ln \frac{K_P}{K_P - (1+K_P)X} \right]$ .....(8)

其中 X: 轉化率、 $K_p$ : 平衡常數、A: GBL、B: BDO、 $v_0$ : 體積流量、 $w_0$ : 重量流量，而  $K_p$  是由 Schanlder and Turek 之研究<sup>[15, 16]</sup>所計算出來，而溫度對平衡常數之關係如表 4-21 所示。

表 4-21 在 400psi 下  $K_p$  與溫度之關係

溫度(°C)	170	175	180	185	190
$K_p$	2.563	2.104	1.737	1.437	1.195
平衡轉化率( $X_e$ )	0.719	0.678	0.635	0.590	0.544

取  $\frac{K_p}{(1+K_p)\rho} \times \left[ \ln \frac{K_p}{K_p - (1+K_p)X} \right]$  v.s.  $\frac{1}{WHSV}$  作圖，可得一通過原點的直線，斜率為 k，即為反應速率常數，結果如圖 4-38 至圖 4-42。

根據 Arrhenius equation :  $k = Ae^{\frac{-E}{RT}}$

將兩邊取對數 :  $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$

其中 A: 頻率因子 R: 氣體常數 E: 活化能 T: 溫度

將  $\ln k$  v.s.  $\frac{1}{T}$  作圖，可得斜率為  $-\frac{E}{R}$ ，由此可求出活化能。

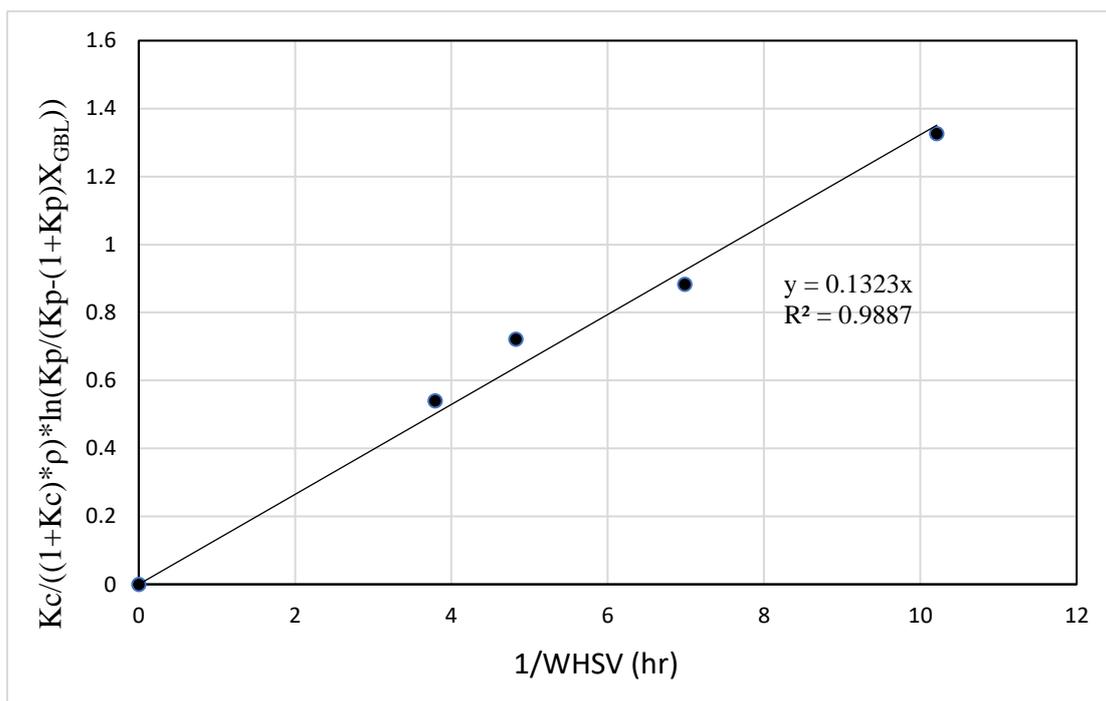


圖 4-38 溫度 170°C 下  $\gamma$ -丁內酯氫化反應之反應數據圖

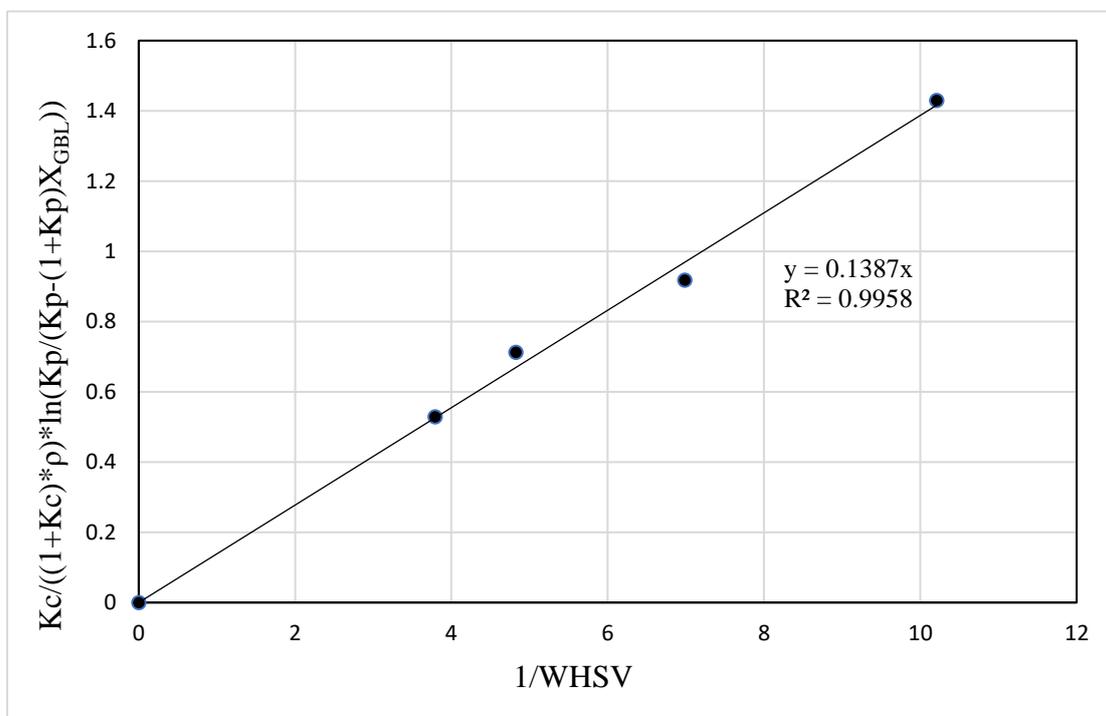


圖 4-39 溫度 175°C 下  $\gamma$ -丁內酯氫化反應之反應數據圖

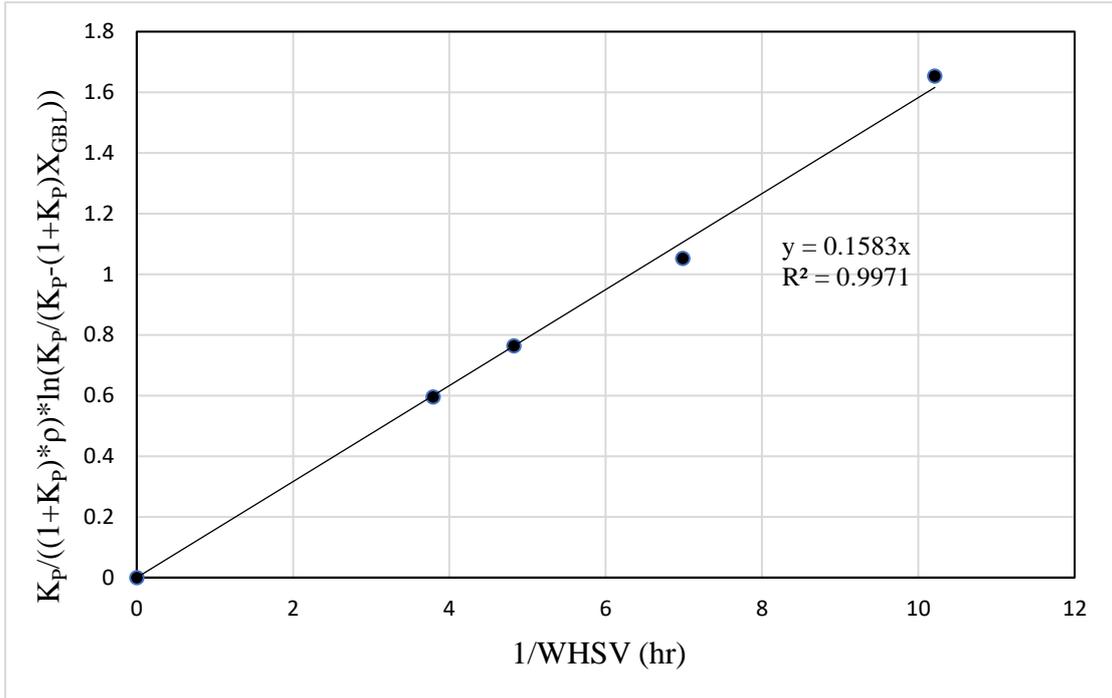


圖 4-40 溫度 180°C 下  $\gamma$ -丁內酯氫化反應之反應數據圖

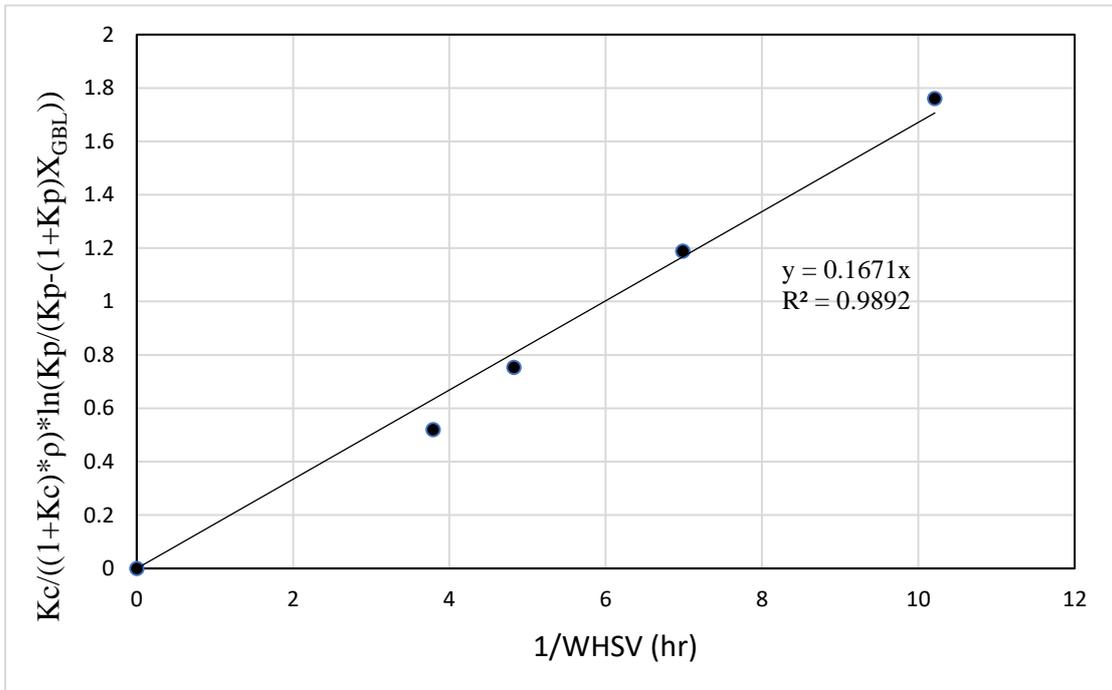


圖 4-41 溫度 185°C 下  $\gamma$ -丁內酯氫化反應之反應數據圖

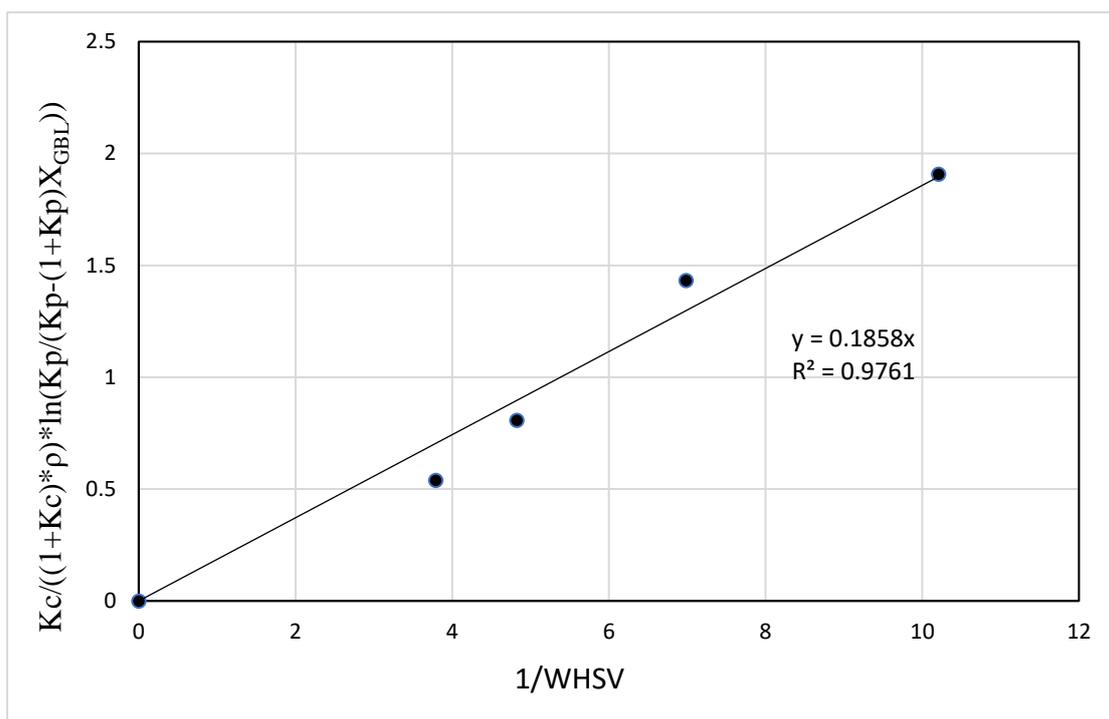


圖 4-42 溫度 190°C 下  $\gamma$ -丁內酯氫化反應之反應數據圖

表 4-22 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3.4mm)觸媒之 GBL 氫化反應速率常數表

溫度(K)	k(hr <sup>-1</sup> )	ln(k)	1/T(K <sup>-1</sup> )
443	0.1323	-2.02268	0.002257
448	0.1387	-1.97544	0.002232
453	0.1583	-1.84326	0.002208
458	0.1671	-1.78916	0.002183
463	0.1858	-1.68308	0.00216

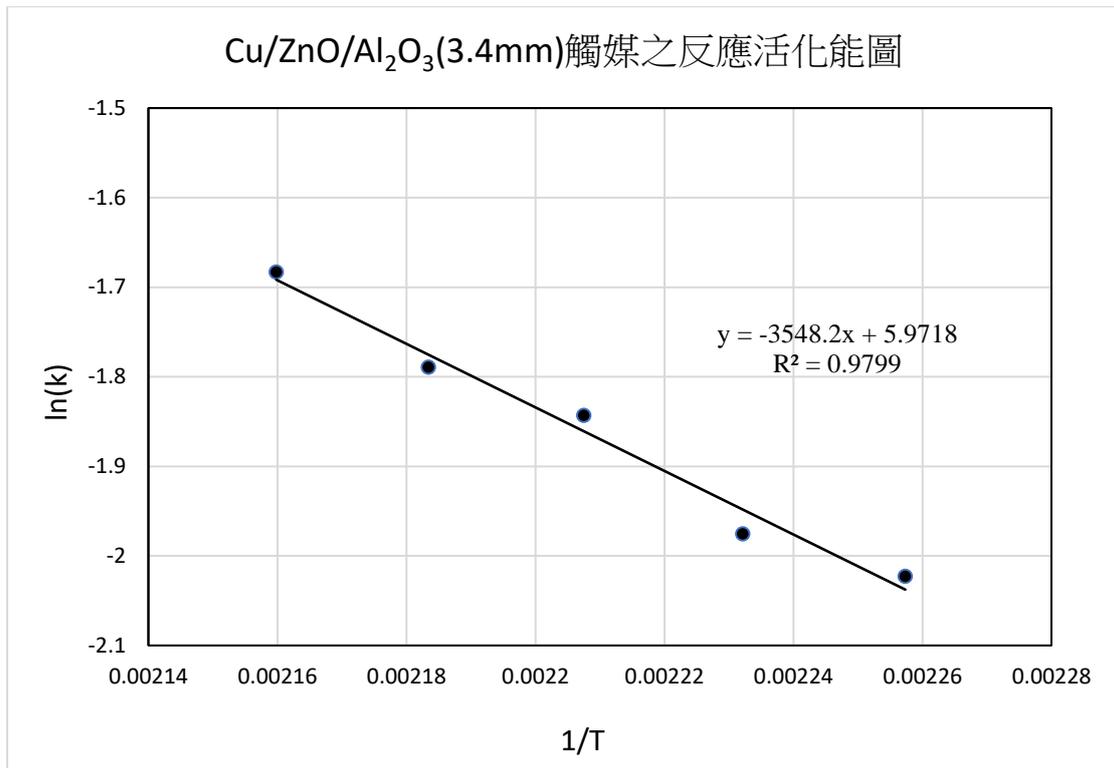


圖 4-43 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3.4mm)觸媒之 GBL 氫化反應活化能圖

利用表 4-22 之  $\ln(k)$  對  $1/T$  作圖能得到圖 4-43，其斜率可求得活化能為 29.5kJ/mol，而其為  $\gamma$ -丁內酯氫化反應所需之活化能。

## 4.8 觸媒分析

本部分分析不同大小的 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒之組成、表面積大小與其他特性。下列為利用之分析儀器：

(A) BET 表面積與孔洞分析 (B) EDS (X 能量散譜儀) 分析

(C) X 射線粉末繞射儀 (XRD) (D) 程溫還原 (TPR) 之分析

(E) 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 (ICP-AES) 之分析

(F) FE-SEM (場發式電子顯微鏡) 分析

### 4.8.1 BET 表面積與孔洞分析

利用 BET 表面積與孔洞分析儀分析反應前後的 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒顆粒，我們能看出表面積、孔洞大小及孔洞的體積，分析結果如表 4-23 所示，反應後表面積減少，可能因為反應後積碳現象，導致觸媒孔洞堵塞。

表 4-23 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒之 BET 分析數據

觸媒種類	Surface area(m <sup>2</sup> /g)	Pore size (Å)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (反應前)	100.6050	100.1069	0.2518
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (反應後)	56.6066	170.5747	0.2414

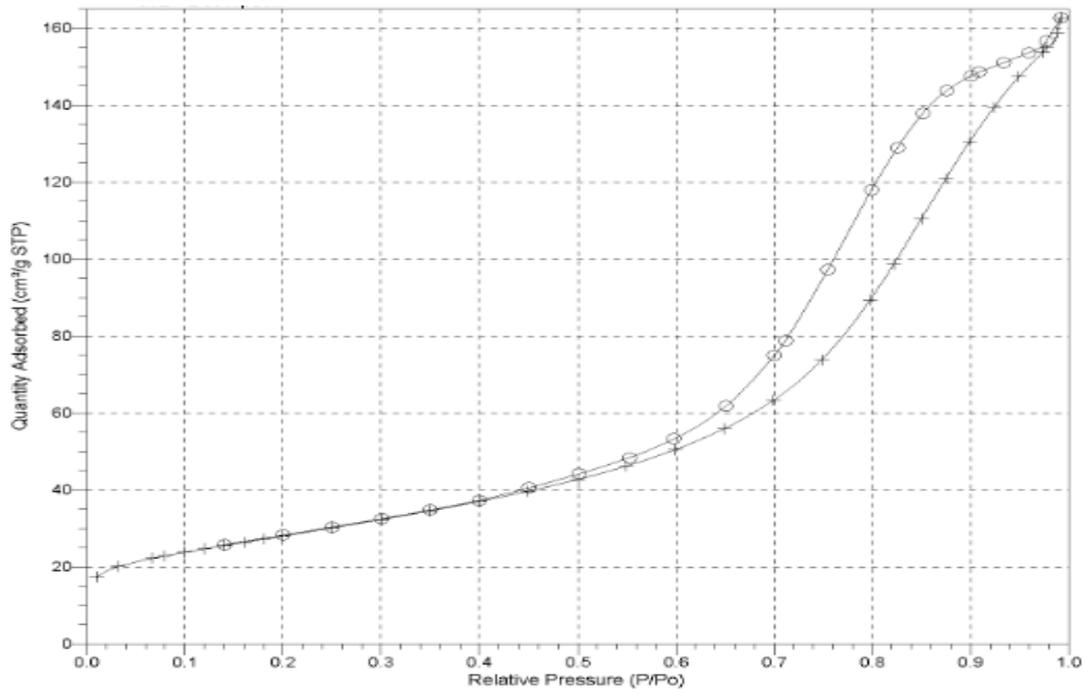


圖 4-44 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒吸脫附等溫曲線圖(反應前)

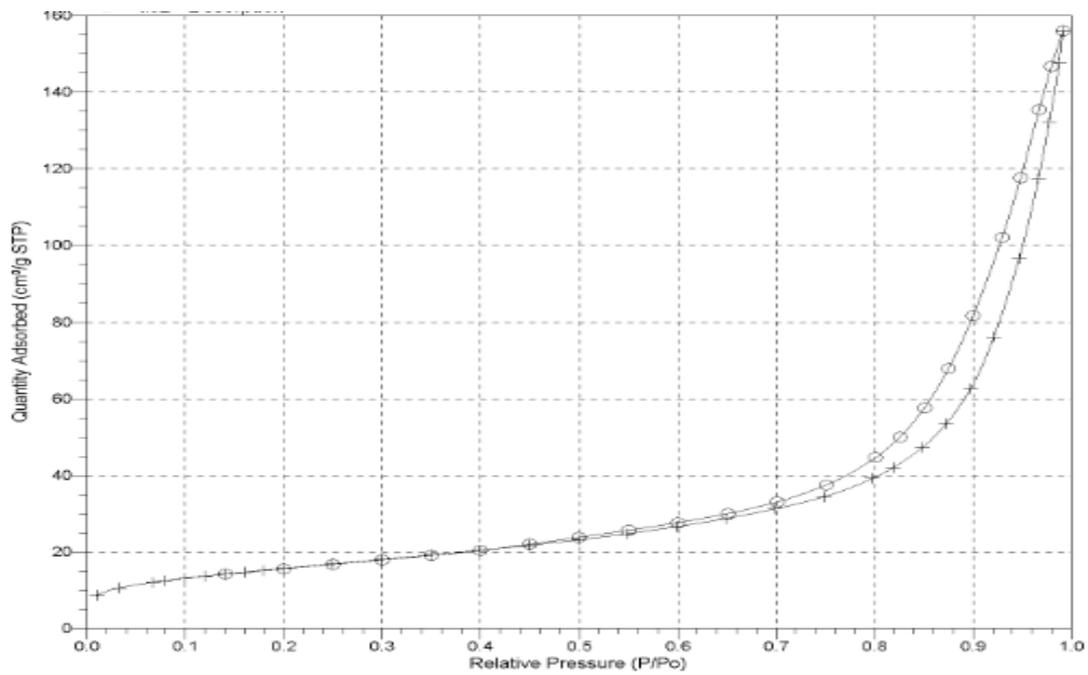


圖 4-45 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒吸脫附等溫曲線圖(反應後)

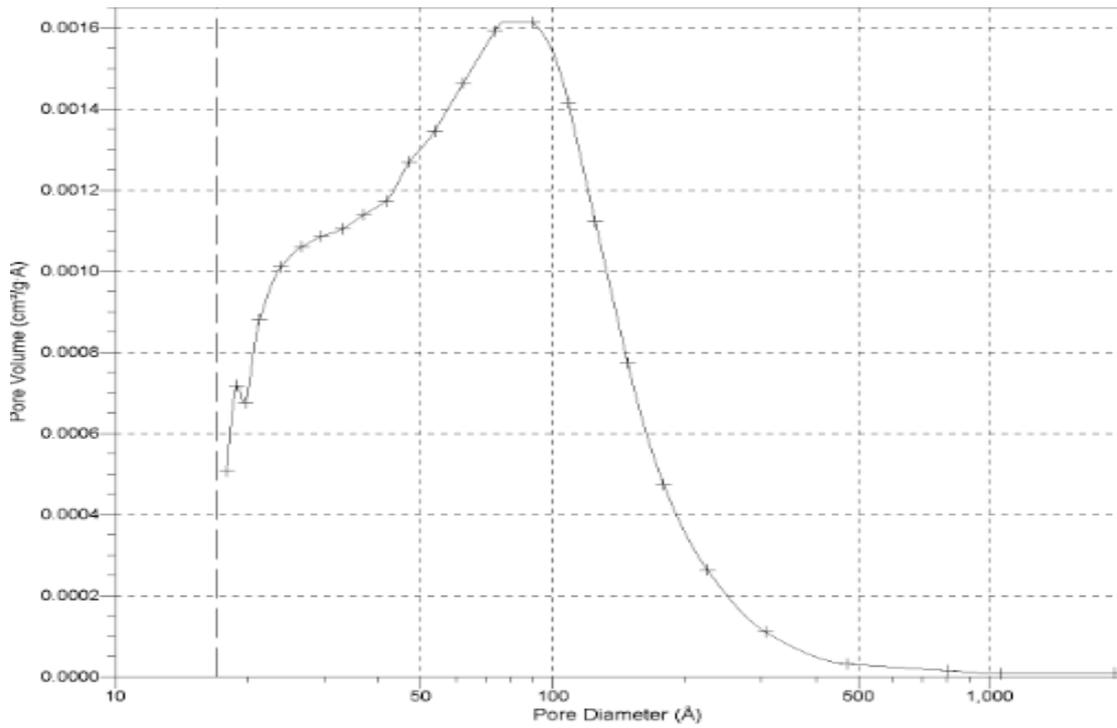


圖 4-46 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒孔洞分布圖(反應前)

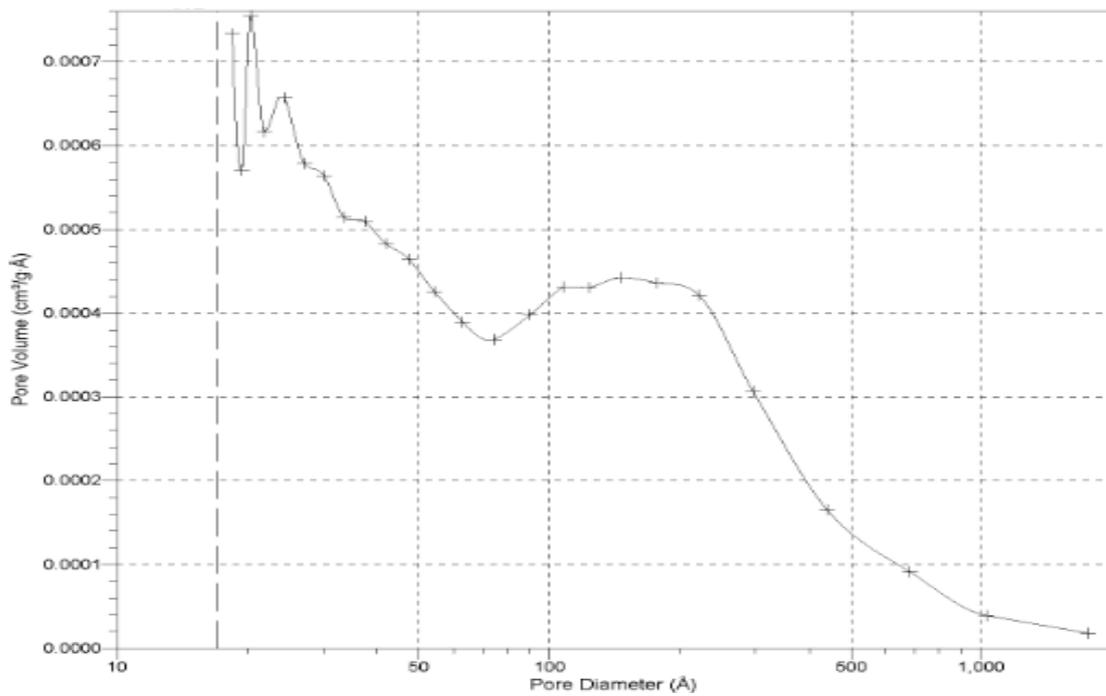


圖 4-47 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒孔洞分布圖(反應後)

#### 4.8.2 EDS (X 能量散譜儀)分析

EDS是利用電子撞擊樣品後所釋放出之X射線，配合元素之分佈圖譜，做樣品表面所含元素之定性和定量分析，本數據是利用東海大學化材系貴重儀器中心之JOEL JSM -7000F所掛載之EDS分析而得。

表4-24及表4-25為還原前後Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒之組成，圖4-48及圖4-49為還原前後Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒之EDS分析結果，表4-26至表4-28為反應後不同大小的Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒之組成，圖4-50至圖4-52為反應後不同大小的Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒之EDS分析結果。

從分析結果能得知，反應後的觸媒會有大量的碳產生，代表觸媒表面產生很多積碳，堵塞活性位點，導致反應越來越差，所以觸媒會有使用時間限制，利用再生觸媒技術，重新活化觸媒，以免反應不如預期，導致結果有所誤差。

表 4-24 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之觸媒組成(還原前)

Element	Weight%	Atomic%
O	20.7	47.12
Al	10.24	13.83
Cu	36.47	20.91
Zn	32.58	18.15

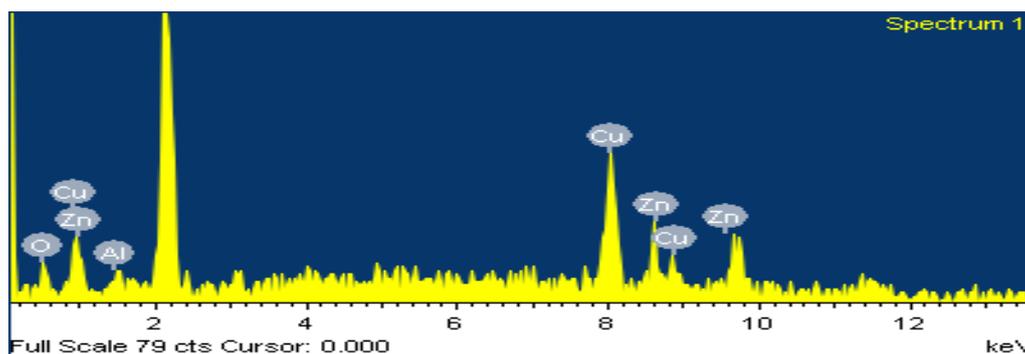


圖 4-48 還原前 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒之 EDS 圖

表 4-25 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之觸媒組成(還原後)

Element	Weight%	Atomic%
O	17.04	43.47
Al	4.35	6.58
Cu	47.56	30.56
Zn	31.05	19.39

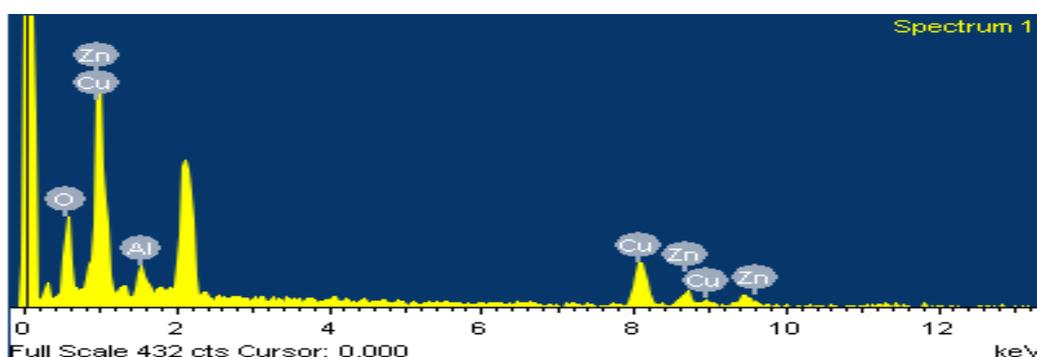


圖 4-49 還原後 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒之 EDS 圖

表 4-26 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之觸媒組成(5.4mm 反應時間 54hr)

Element	Weight%	Atomic%
C	22.84	47.52
O	17.61	27.51
Al	3.32	3.07
Cu	36.95	14.53
Zn	19.28	7.37

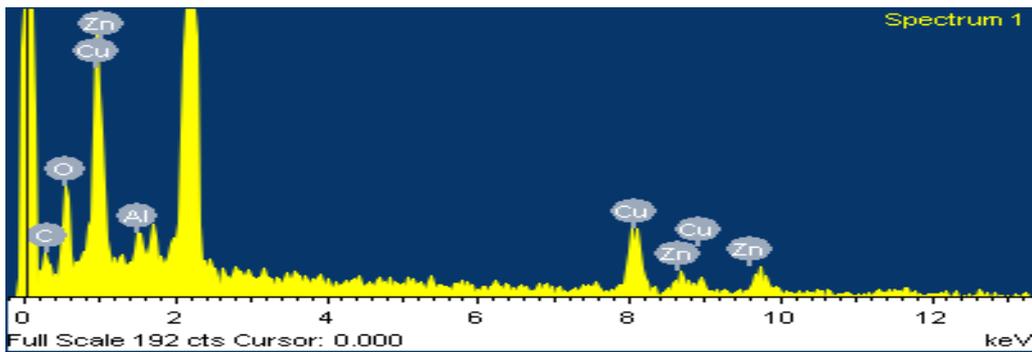


圖 4-50 反應後 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒(5.4mm)之 EDS 圖

表 4-27 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之觸媒組成(4.3mm 反應時間 156hr)

Element	Weight%	Atomic%
C	32.7	63.93
O	8.23	12.08
Al	4.77	4.15
Cu	31.97	11.81
Zn	22.33	8.02

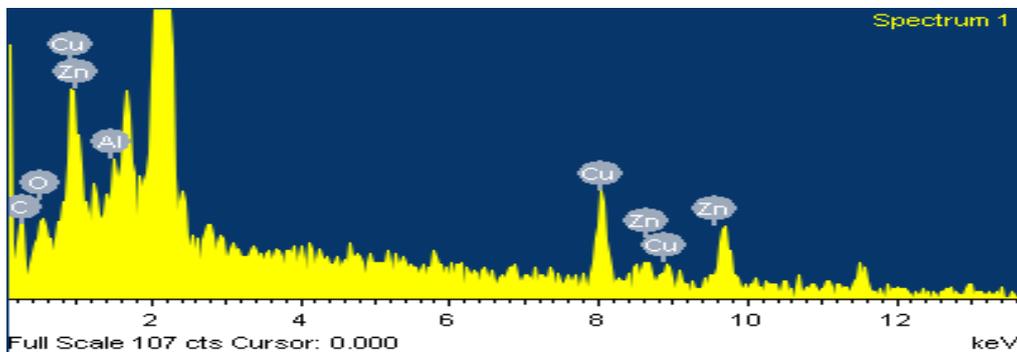


圖 4-51 反應後 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒(4.3mm)之 EDS 圖

表 4-28 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之觸媒組成(3.4mm 反應時間 240hr)

Element	Weight%	Atomic%
C	26.9	58.98
O	6.93	11.4
Al	4.3	4.2
Cu	42.69	17.69
Zn	19.18	7.73

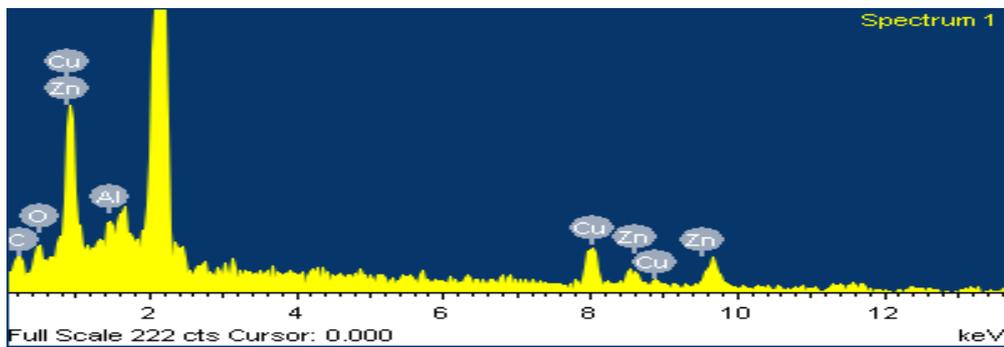


圖 4-52 反應後 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒(3.4mm)之 EDS 圖

### 4.8.3 X 射線粉末繞射儀(XRD)

本實驗使用之 X 光射線光源為銅靶的  $K\alpha$  射線，測量所使用的電壓為 40kV 與 30mA，掃描範圍： $10^\circ\sim 80^\circ$ ，參數設定：scane rate： $6^\circ/\text{min}$ ，sampling interval= $0.02^\circ$  進行分析。

圖 4-53 為 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒還原前後及反應後之 XRD 分析比較，根據文獻<sup>[17, 18]</sup>可以判斷還原前 CuO 繞射峰位置出現在  $2\theta= 35.5, 35.6, 38.8, 38.9$ ，ZnO 繞射峰出現在  $2\theta= 31.7, 36.2$ ，代表這些金屬還未氫化還原，還原後反應後 Cu 繞射峰出現在  $2\theta= 43, 50, 74$ ，在 XRD 圖譜中沒有出現 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的繞射峰，表示 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒較小，且具有高分散性，可能以其他形式分散在觸媒上。

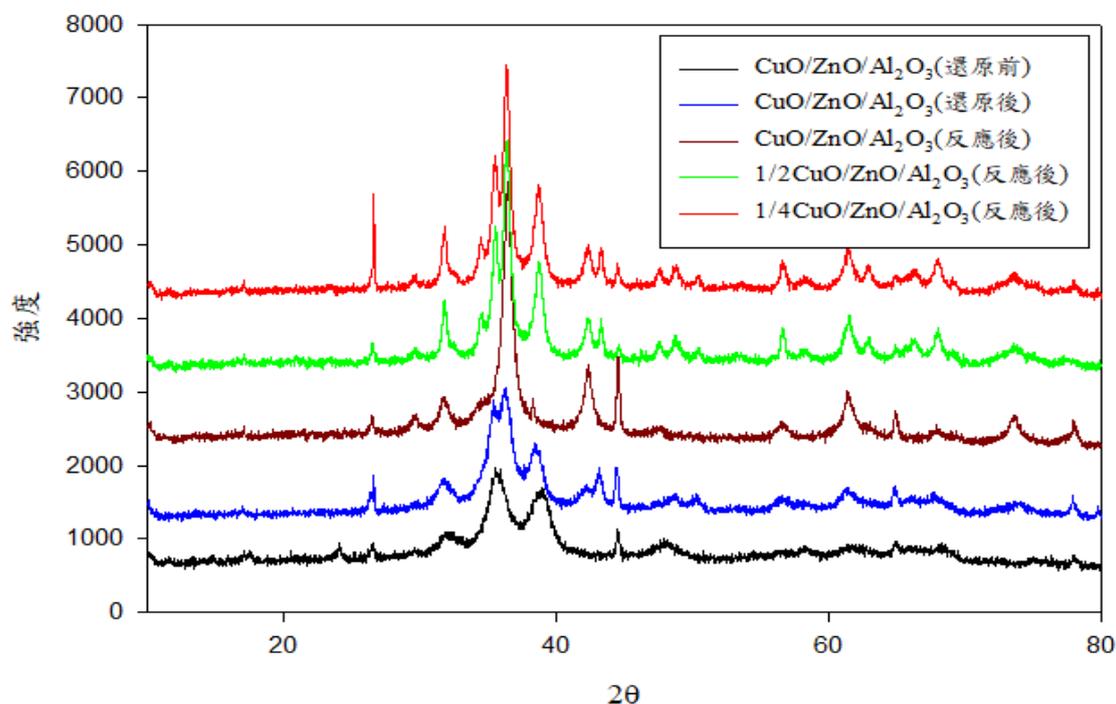


圖 4-53 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒還原前後及反應後之 XRD 圖

#### 4.8.4 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析

本部分以感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)來分析觸媒中各金屬之含量，用以對應觸媒之銅鋅鋁比例，本數據是利用清華大學貴儀中心之 ICP-AES 分析而得，搭配 EDS 的分析結果，我們可以看出 Cu 含量最高而鋁最少，而利用 ICP-AES 分析我們可以得到更精確的含量，其分析結果如表 4-29。

表 4-29 觸媒中金屬比例

元素	Cu (wt%)	Zn (wt%)	Al (wt%)
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICP-AES 分析)	42.26	16.58	4.362
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (EDS 分析)	36.47	32.58	10.24
元素	CuO/Cu (wt%)	ZnO/Zn (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Zn (wt%)
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (廠商提供比例)	63.5 / 50.1	24.7 / 19.8	10.1 / 5.3

#### 4.8.5 FE-SEM(場發式電子顯微鏡)分析結果

本部分以熱場發射掃描式電子顯微鏡探討觸媒表面之結構，分析不同大小之 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒。還原前後及反應後之 SEM 圖顯示於圖 4-54 至圖 4-63，在高倍率 30000 倍時可以觀察到還原前後觸媒顆粒為圓球狀的結構，反應後觸媒有團聚狀現象發生，此現象是在高溫下對觸媒顆粒連續施以高壓氫氣所造成<sup>[19]</sup>，由此分析顯示還原前圓球狀結構能夠使觸媒顆粒間有較大的空隙，能提高催化的能力，而反應後觸媒顆粒團聚導致接觸面積變小，使催化能力降低，而在低倍率 5000 倍時可以發現反應前觸媒顆粒分布均勻，而反應後觸媒能觀察到當使用越小的觸媒顆粒去反應，它的團聚現象越明顯。

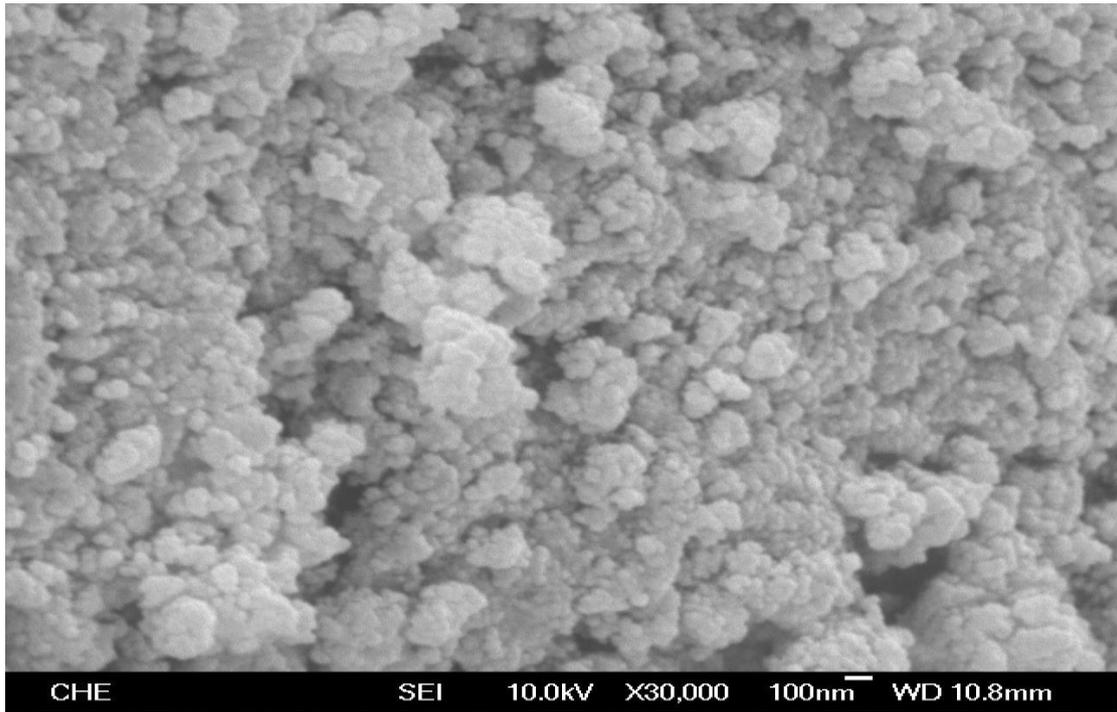


圖 4-54 還原前 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒 SEM 圖(X30000)

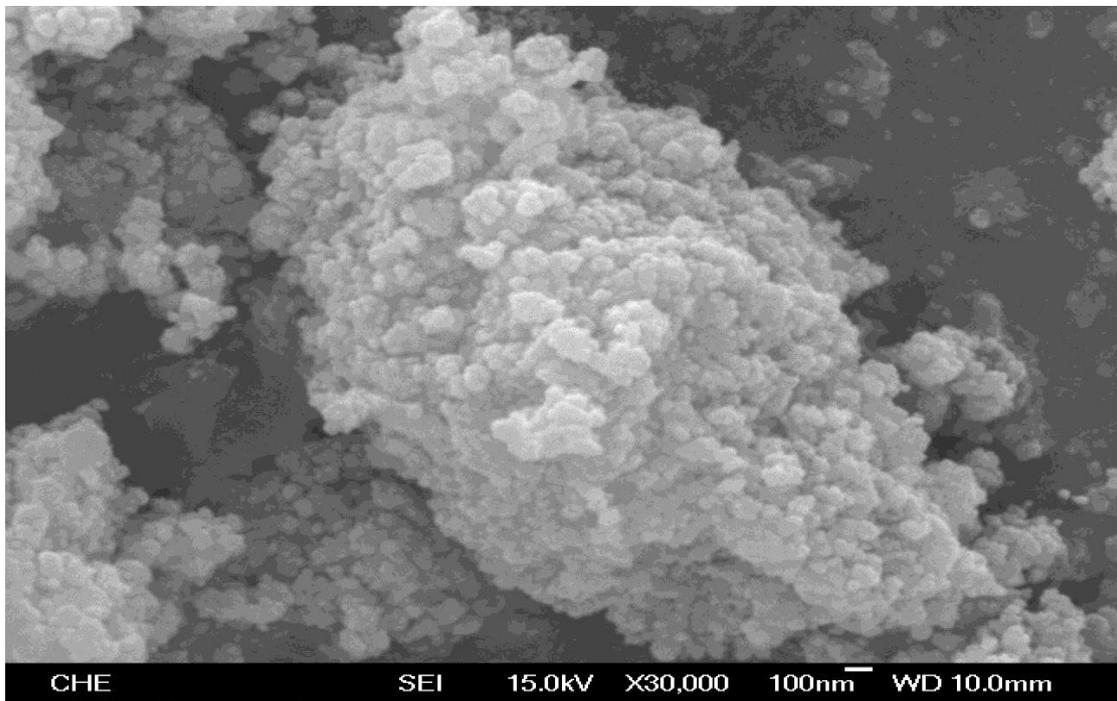


圖 4-55 還原後 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒 SEM 圖(X30000)

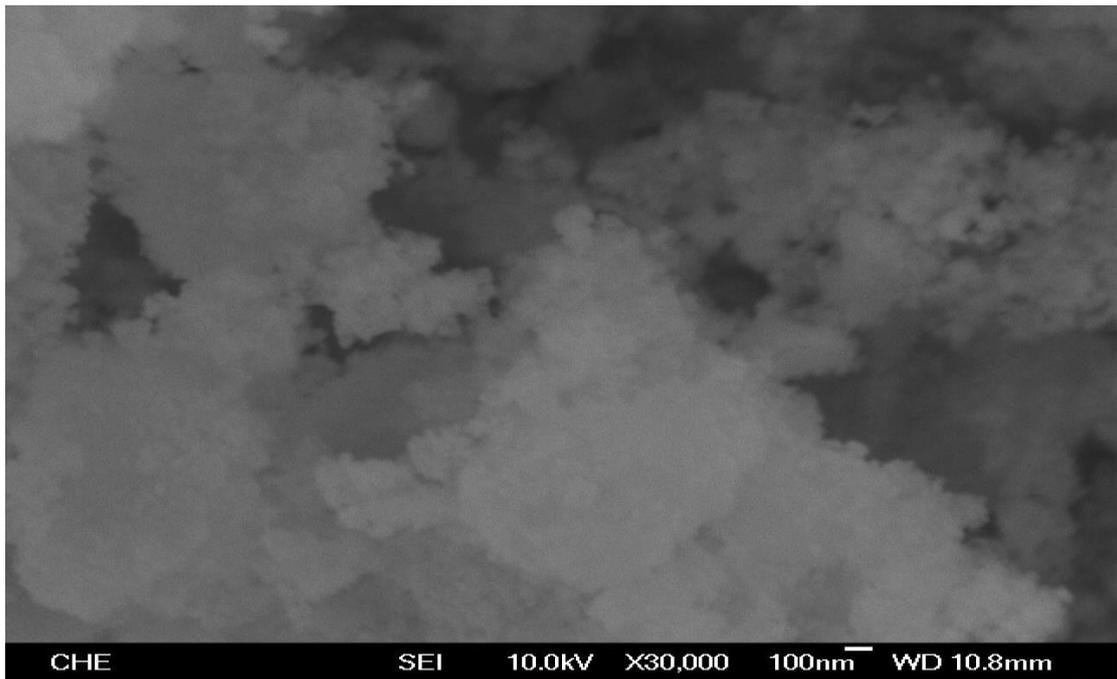


圖 4-56 反應後 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒(5.4mm)SEM 圖(X30000)

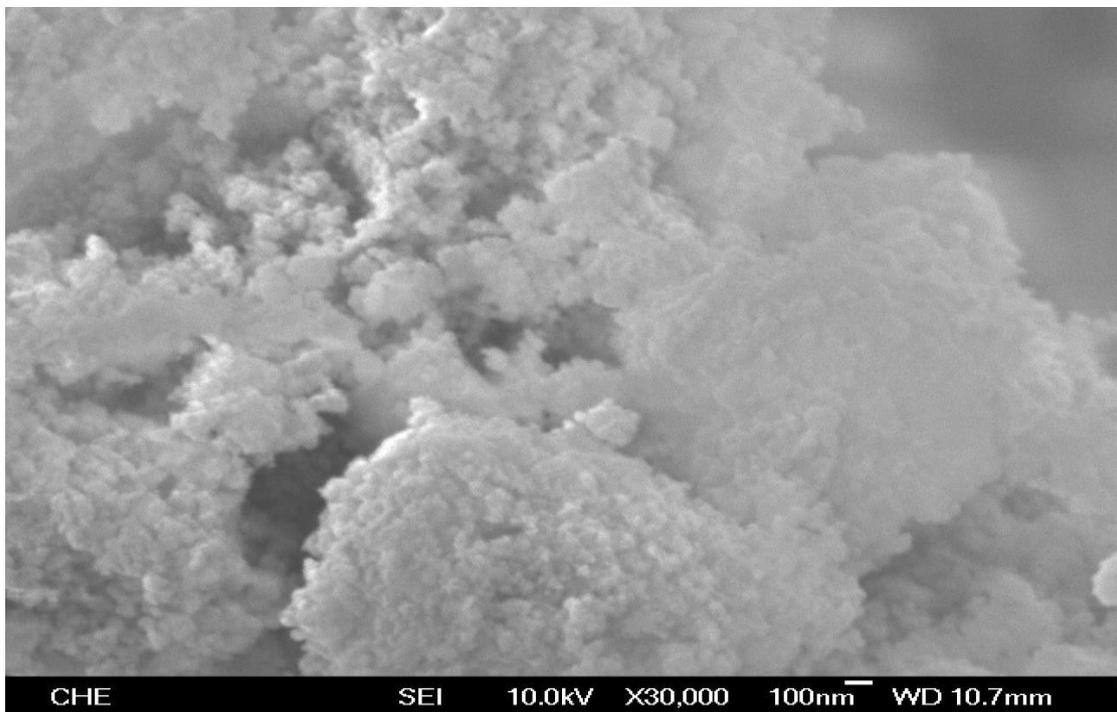


圖 4-57 反應後 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒(4.3mm)SEM 圖(X30000)

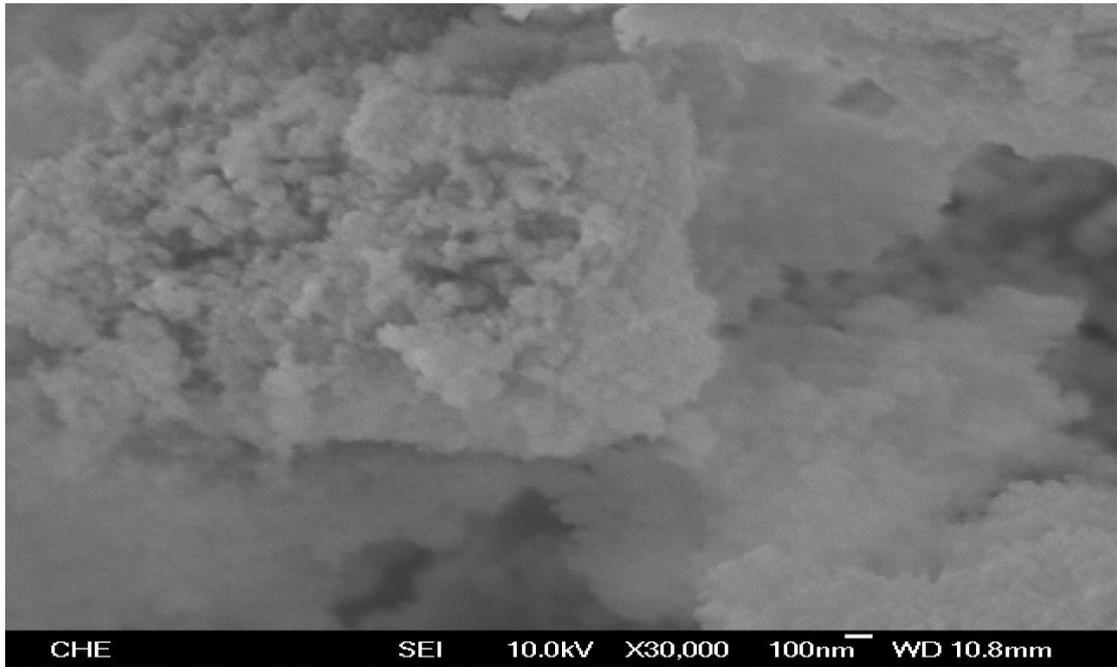


圖 4-58 反應後 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒(3.4mm)SEM 圖(X30000)



圖 4-59 還原前 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒 SEM 圖(X5000)

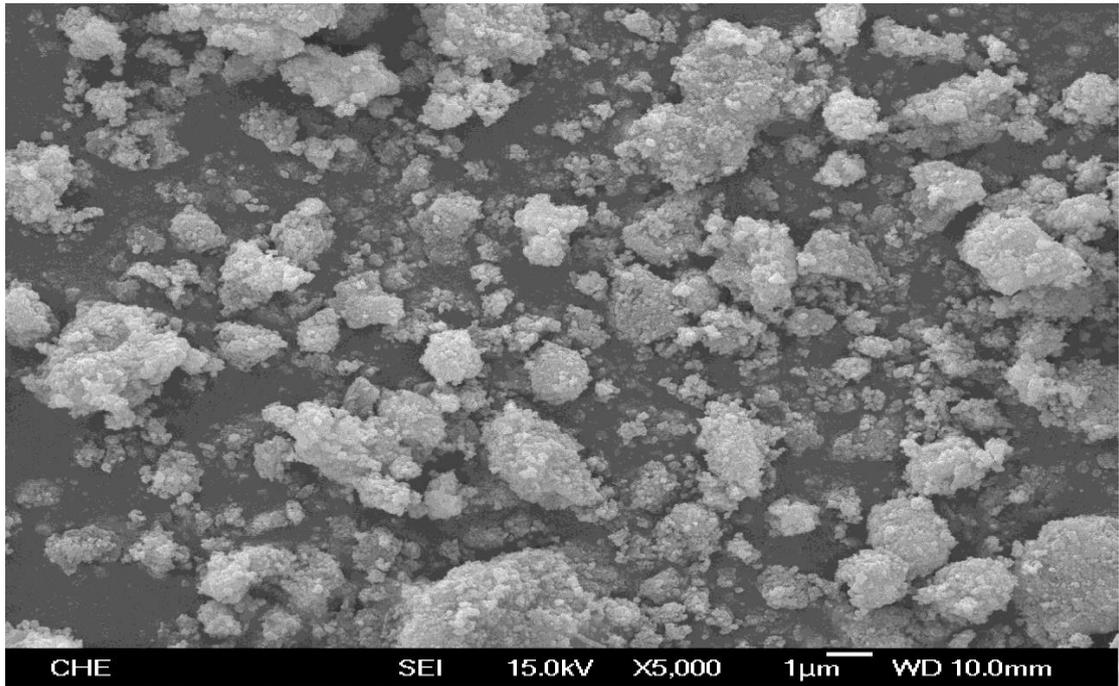


圖 4-60 還原後 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒 SEM 圖(X5000)

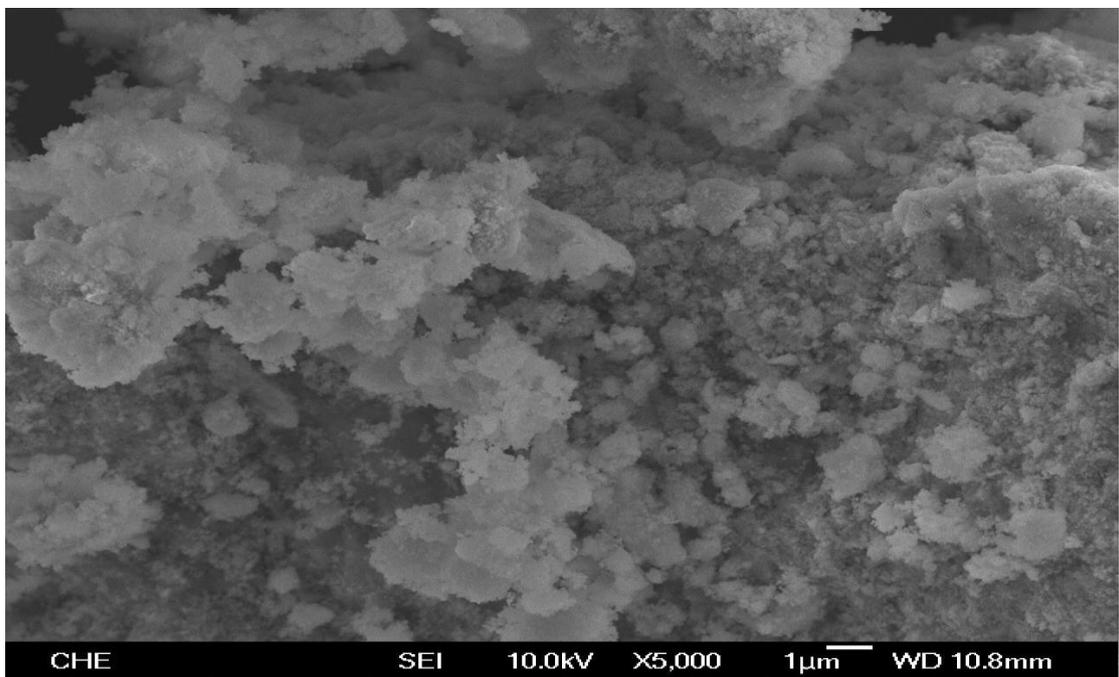


圖 4-61 反應後 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒(5.4mm)SEM 圖(X5000)

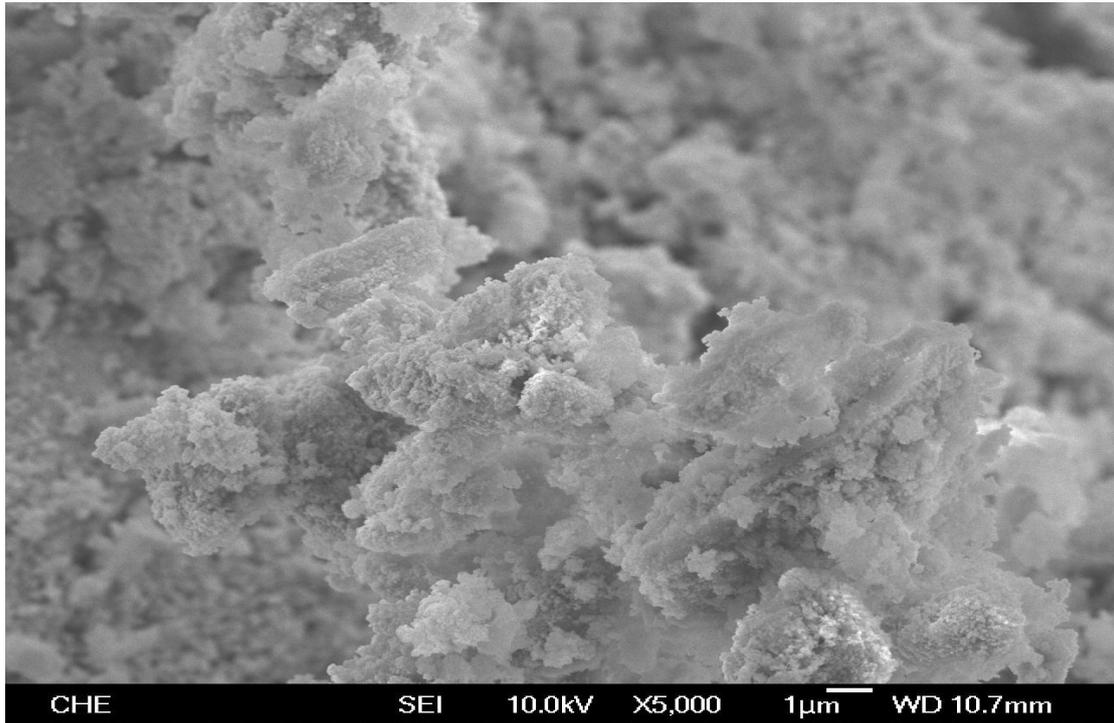


圖 4-62 反應後 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒(4.3mm)SEM 圖(X5000)

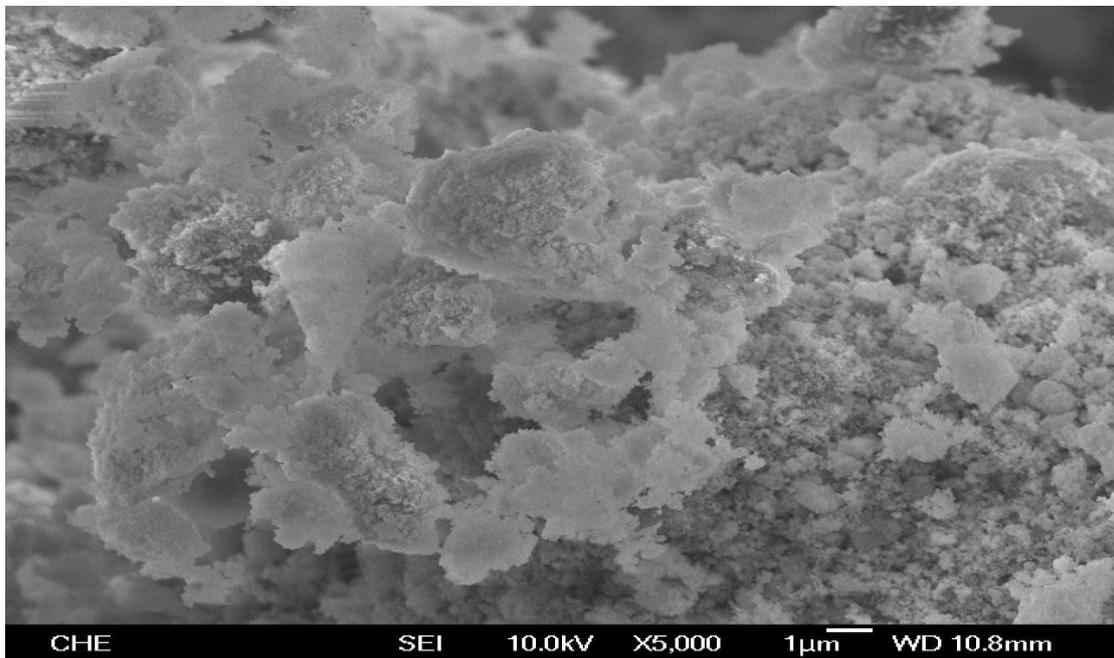


圖 4-63 反應後 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒(3.4mm)SEM 圖(X5000)

## 第五章 結論與建議

### $\gamma$ -丁內酯(GBL)氫化反應之結論

本研究探討以銅鋅觸媒催化  $\gamma$ -丁內酯(GBL)之氫化反應以生成 1,4-丁二醇(BDO)，並尋找最佳之反應條件，實驗結果如下：

#### 1. 溫度影響

在固定壓力及進料流量下，GBL 轉化率隨溫度之降低而增加，推測反應已接近平衡轉化率。因此反應為放熱反應，當溫度越低平衡轉化率越高，因此低溫有利於 GBL 氫化成 BDO，而溫度對 BDO 選擇率無太大影響，BDO 選擇率在不同溫度下皆能維持在 90%以上。

#### 2. 壓力影響

GBL 轉化率會隨氫氣壓力之增加而上升，可以從勒沙特列原理發現當平衡後增加壓力，反應會朝向氣體化學計量數之和較小的方向進行，使 GBL 轉化率提高，而 BDO 選擇率不隨壓力變化影響，其選擇率皆維持在 90%以上。

#### 3. 進料流量影響

GBL 轉化率隨進料流量增加而減少，在氫氣流量固定，觸媒活性點有限，當進料流量增加活性點數量不足，使轉化率降低，而 BDO 選擇率不受進料流量影響，其選擇率皆維持在 90%以上。

#### 4. 觸媒顆粒大小影響

在相同反應條件下，當觸媒顆粒變小，轉化率隨之增加，因為當觸媒顆粒變小，反應物能更快速擴散至活性點，進行反應，使轉化率提高，而觸媒顆粒大小不影響 BDO 選擇率，其選擇率維持在 90% 以上。

#### 5. 添加 Pd 之影響

原來尺寸的 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒添加 Pd 轉化率有所提升(約 5%-7%)，BDO 選擇率維持在 90% 以上，但是在 1/4 尺寸觸媒之轉化率已很接近平衡轉化率，所以再添加 Pd 沒有太大用處，且 Pd 價格昂貴，可以利用較小顆粒觸媒來代替 Pd 之添加。

#### 6. 動力學結論

以 1/4 尺寸的觸媒作反應動力學分析，顯示 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒催化  $\gamma$ -丁內酯氫化反應可以視為一級反應，其活化能為 29.5 kJ/mol，而文獻中可以知道從琥珀酸氫化反應之活化能為 60-80 kJ/mol，從這裡能看出反應物由  $\gamma$ -丁內酯代替琥珀酸其活化能降低，顯示  $\gamma$ -丁內酯更容易氫化成 BDO。

### $\gamma$ -丁內酯(GBL)氫化反應之建議

1. 能使用 fluidized bed reactor 來替代 PBR，它能改善 PBR 在更小觸媒顆粒所帶來壓降的問題。
2. 本研究為固定氫氣出口流量，當進料流量為 2g/hr 之 GBL 及氫氣莫耳比約為 200，但在溫度低及壓力高的情況下，會使 GBL 及 BDO 不易出來，增加氫氣流量，可以改善這個情況。

## 第六章 參考文獻

- [1] Transparency Market Research 865, *Bio-based Succinic Acid Market (Process Type - Ammonium Sulphate Process, Direct Crystallization Process, and Electrodialysis Process; End-User - Chemical Industry, Food, Pharmaceutical, Personal Care, and Agriculture; Application - 1,4 Butanediol, Polybutylene Succinate, Plasticizers, Polyester Polyols, Polymer and Esters, Solvents & Coatings, and Other Applications)* - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2017 - 2026. Dec 2017.p.170. <https://www.transparencymarketresearch.com/bio-succinic-acid.html>
- [2] Ki Hyuk Kang, Ung Gi Hong, Yongju Bang, Jung Ho Choi, Jeong Kwon Kim, Jong Kwon Lee, Seung Ju Han, In Kyu Song, *Hydrogenation of succinic acid to 1,4-butanediol over Re–Ru bimetallic catalysts supported on mesoporous carbon*. *Applied Catalysis A: General*, 2015. 490: p. 153-162.
- [3] 李芫瑄, *琥珀酸氫化觸媒之研究*, 2019, 東海大學化學工程與材料工程學系碩士論文, p. 106.
- [4] 蔡侑霖, *添加鈮金屬對琥珀酸二乙酯氫解觸媒性能影響的研究*, 2015, 東海大學化學工程與材料工程學系碩士論文, p. 127.
- [5] 劉怡辰, *觸媒改變對琥珀酸酯氫解產物之影響*, 2016, 東海大學化學工程與材料工程學系碩士論文, p. 155.

- [6] Clara Delhomme, Dirk Weuster-Botz, and Fritz E. Kühn, *Succinic acid from renewable resources as a C4 building-block chemical—a review of the catalytic possibilities in aqueous media*. *Green Chemistry*, 2009. 11(1): p. 13-26.
- [7] Lili Zhao, Yin Zhang, Tianjie Wu, Min Zhao, Yongzhao Wang, Jianghong Zhao, Tiancun Xiao, and Yongxiang Zhao, *Tuning Selectivity of Maleic Anhydride Hydrogenation Reaction over Ni/Sc-Doped ZrO<sub>2</sub> Catalysts*. *Catalysts*, 2019. 9(4), 366.
- [8] Bao Khanh Lya, Benoît Tapinb, Florence Epronb, Catherine Pinela, Catherine Especelb, Michèle Bessona, *In situ preparation of bimetallic ReO<sub>x</sub>-Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective aqueous-phase hydrogenation of succinic acid to 1,4-butanediol*. *Catalysis Today*, 2019, DOI: 10.1016/j.cattod.2019.03.024..
- [9] Ki Hyuk Kang, Ung Gi Hong, Jin Oh Jun, Ji Hwan Song, Yongju Bang, Jung Ho Choi, Seung Ju Han, In Kyu Song, *Hydrogenation of succinic acid to  $\gamma$ -butyrolactone and 1,4-butanediol over mesoporous rhenium–copper–carbon composite catalyst*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014. 395: p. 234-242.
- [10] Zhiwei Huang, Kevin J. Barnett, Joseph P. Chada, Zachary J. Brentzel, Zhuoran Xu, James A. Dumesic, and George W. Huber, *Hydrogenation of  $\gamma$ -Butyrolactone to 1,4-Butanediol over CuCo/TiO<sub>2</sub> Bimetallic Catalysts*. *ACS Catalysis*, 2017. 7(12): p. 8429-8440.

- [11]王瑞, 高俊文(西北化工研究院西安分院,陕西西安 710600), *順酐酯化加氫製 1,4-丁二醇研究進展*. 工業催化 INDUSTRIAL CATALYSIS, 2019. 第 17 卷增刊: p. 39.
- [12]Thomas Lunkenbein, Frank Girgsdies, Timur Kandemir, Nygil Thomas, Malte Behrens, Robert Schlögl and Elias Frei, *Bridging the Time Gap: A Copper/Zinc Oxide/Aluminum Oxide Catalyst for Methanol Synthesis Studied under Industrially Relevant Conditions and Time Scales*. Angewandte Chemie International Edition, 2016. 55(41): p.12708-12712.
- [13]Behrens, M., et al., *Performance Improvement of Nanocatalysts by Promoter-Induced Defects in the Support Material: Methanol Synthesis over Cu/ZnO:Al*. Journal of the American Chemical Society, 2013. 135(16): p. 6061-6068.
- [14]Stefan Zander, *Preparation and characterization of Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis*. 2013, Technische Universität: Berlin. p. 113.
- [15]Jan H. Schlander, Thomas Turek, *Gas-Phase Hydrogenolysis of Dimethyl Maleate to 1,4-Butanediol and  $\gamma$ -Butyrolactone over Copper/Zinc Oxide Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. 38(4): p. 1264-1270.
- [16]Christoph Ohlinger, Bettina Kraushaar-Czarnetzki, *Improved processing stability in the hydrogenation of dimethyl maleate to  $\gamma$ -butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran*. Chemical Engineering Science, 2003. 58(8): p. 1453-1461.

- [17]Naijian Song, Tao Zhang, *Preparation and Characterization of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*. Hans Journal of Chemical Engineering and Technology, 2017. 7(6): p. 286-292.
- [18]Seyed Behnam Bagherzadeh, Mohammad Haghghi, *Plasma-enhanced comparative hydrothermal and coprecipitation preparation of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst used in hydrogen production via methanol steam reforming*. Energy Conversion and Management, 2017. 142: p. 452-465.
- [19]M. Sherif El-Eskandarany, Ehab Shaban, Fahad Aldakheel, Abdullah Alkandary, Montaha Behbehani, and M. Al-Saidi, *Synthetic nanocomposite MgH<sub>2</sub>/5 wt. % TiMn<sub>2</sub> powders for solid-hydrogen storage tank integrated with PEM fuel cell*. Sci Rep, 2017. 7(1): 13296.