

第一章 緒論

1-1 丙烯醇之簡介^[1]

丙烯醇 (Allyl Alcohol) 是重要的化工原料，為無色液體，具有刺激性如芥末味、食入及吸入均具毒性，對眼睛及皮膚具有強烈刺激性。丙烯醇是最簡單的不飽和醇，其氫原子因為碳原子間的雙鍵 (C=C)，而使其有共振式的穩定作用，是生產甘油、醫藥、香料、化妝品及農藥化學品等的重要中間體，主要用於轉化為丙三醇，而這一反應的中間產物是縮水甘油，另外多種可聚合酯都可由丙烯醇製備，如鄰苯二甲酸二丙烯酯等。大致上來說，在 1985 年以前，丙烯醇消耗量最大的兩個用途是甘油和光學鏡頭素料的製造，近年來以丙烯醇為原料來製造環氧氯丙烷，1,4 丁二醇等技術的發展，使用途迅速擴張。

本研究以醋酸丙烯酯 (Allyl Acetate) 為反應物，藉由不同的陽離子交換樹脂催化下，水解反應可生產丙烯醇 (Allyl Alcohol) 和醋酸 (Acetic Acid) 之產品。我們探討各種反應條件的改變，對反應物的轉化率和產物的產率及選擇率的影響。

1-2 工業化之丙烯醇生產方法

丙烯醇的工業生產方法有如下幾種：丙烯基氯之鹼水解法、丙烯醛還原法、環氧丙烷之異構化法、丙烯氧化後水解法等。

1-2-1 丙烯基氯之鹼水解法^[1]

氯丙烯水解法由美國石油公司和道化學公司於 1947 年研發成功並實現工業化生產。是工業上生產丙烯醇的最早方法。該方法是使用氯丙烯在 5%~20% 的氫氧化鈉水溶液中於 150°C、1.4MPa 和 pH 值為 10~12 的條件下水解生成丙烯醇，產率為 85%~95%，同時生成 5%~10% 的二烯丙基醚、丙醛和高沸物等副產物。

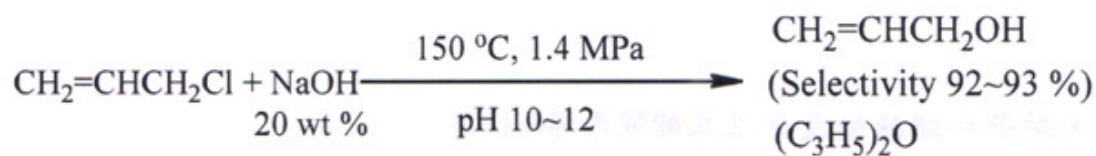


圖 1-1 氯丙烯水解法

1-2-2 丙烯醛還原法^[2]

丙烯醛還原法是丙烯醛法生產甘油過程的中間步驟。採用以丙烯為原料，在催化劑作用下，先將丙烯氧化生成丙烯醛，丙烯醛與異丙醇在 400°C，1MPa 和 Mg·ZnO 為催化劑的條件下，經氫轉生成丙烯醇，產率 77%~80%，同時生成副產物丙酮。在鎘-鋅金屬催化劑存在下進行丙烯醛加氫也可以製得丙烯醇。該方法優點是不需要用到氯氣，且中間產物丙烯醛也是一種用途廣泛的有機化工原料，生產成本較低，缺點是丙烯醛的分離較為複雜，設備投資費用較大，只適合於較大規模的生產。



圖 1-2 丙烯醛還原法

1-2-3 環氧丙烷異構化法^[3]

環氧丙烷汽化，預熱後經分佈器進入反應器，在 275~285°C，2MPa 壓力下，以磷酸鋰為催化劑，經液相或氣相異構化反應製得丙烯醇，選擇性為 90%。環氧丙烷的轉化率為 40%。該方法具有簡單、高產率、對設備無腐蝕，無污染等優點，是目前國外生產丙烯醇的主要方法，但該方法會因為環氧丙烷的價格而受到限制。

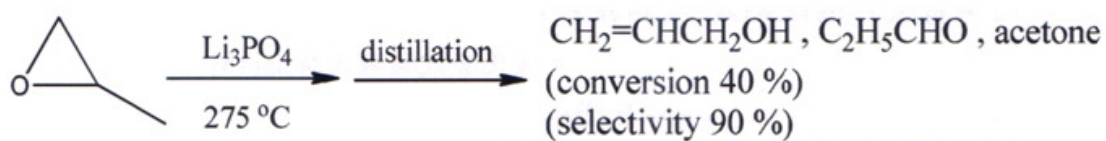


圖 1-3 環氧丙烷異構化法

1-2-4 丙烯氧化後再水解法^[3]

此方法為目前工業上生產丙烯醇最常用的方法，反應步驟如下：

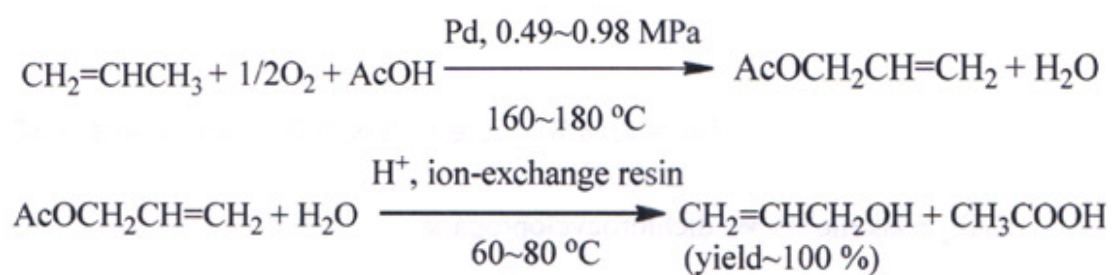


圖 1-4 丙烯氧化後再水解法

除了上述四種工業上合成丙烯醇的方法外，由近年來相關參考文獻整理得到下列幾種丙烯醇的合成方式：

1. 丙烯之氧化^[3]

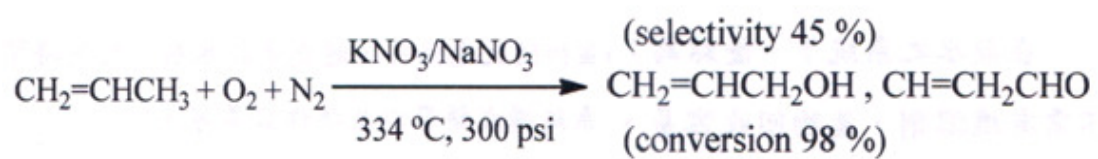


圖 1-5 丙烯之氧化

2. 醋酸丙烯酯之水解^[3]

醋酸丙烯酯水解法由日本昭和電工公司於 1985 年研發成功。丙烯經乙酰氧基化成醋酸丙烯酯，再經水解或酯交換製得丙烯醇。該方法原料的來源很廣泛，反應條件溫和，生產穩定，避免了大量副產物的產生，可製得高純度的丙烯醇產品。該技術的研發，為丙烯醇的大規模工業化生產及其衍生物的開發提供了一條有效途徑。反應式如圖 1-6:

圖 1-6 醋酸丙烯酯之水解法

3. 甘油製備丙烯醇^[4]

甘油經甲酸酯化生成甘油單甲酸酯，再加熱裂解製得丙烯醇。在 10L 燒瓶中加入 5kg 甘油和 3kg 甲酸(85%)，加熱回流 2~3 小時，將甘油酯轉化為甘油單甲酸酯，然後蒸餾至 200°C 將其油層產品餾出，繼續升溫至 260°C，收集 195°C~260°C 分餾，將餾出物用 40% 氫氧化鈉溶液中和至 pH 值為 8.0~9.0，放置析出油狀物，分出油層用固體氫氧化鈉乾燥，收集液相，除去固相，液相經蒸餾收集 99°C 以下分餾，得粗品，在粗品中加入相同體積的四氯化碳，進行脫水蒸餾，收集沸點 95.5°C~99°C 的餾品，得到高純度的成品。反應式如圖 1-7:

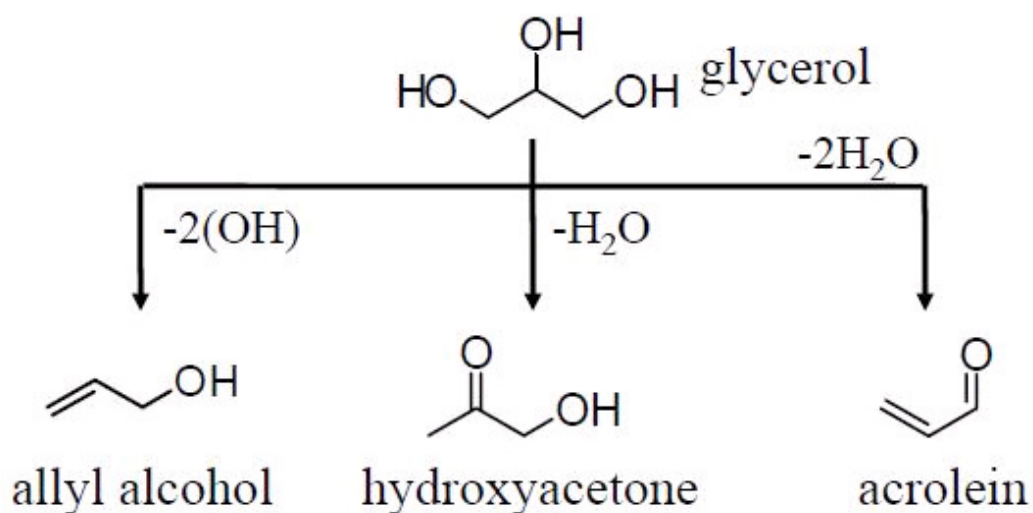


圖 1-7 甘油製備丙烯醇法

1-3 醋酸丙烯酯之簡介與用途

醋酸丙烯酯(Allyl Acetate)是一種有機化合物，這種無色液體是有用的工業中間體丙烯醇的先驅體。而丙烯醇最初主要由氯丙烯水解法製備，但由於醋酸丙烯酯水解可以避免產生氯氣，因此得到越來越多工業界應用的焦點。

1-4 研究動機與目的

由於丙烯醇是許多下游產品的中間原料，所以市場對丙烯醇的需求量逐年增加，在國民經濟各部門扮演著重要腳色，因此能開發出低投資的高效率製程，勢必對國內石化產業有著重要的幫助。

本論文主要研究以醋酸丙烯酯水解反應製備丙烯醇，這一方法能避免大量的副產物也能得到高純度的丙烯醇產品。在研究中使用離子交換樹脂能使環境不受到汙染，且在製程中找出最佳的反應條件，生產出最適產率的丙烯醇。

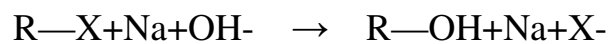
第二章水解反應之原理與離子交換樹脂介紹

2-1 水解反應定義

水與另一化合物反應，該化合物分解為兩部份，水中氫原子加到其中的一部份，而羥基加到另一部份，因而得到兩種或兩種以上新的化合物的反應過程。工業上應用較多的是有機物的水解，主要生產醇和酚。水解反應是中和或酯化反應的逆反應。大多數有機化合物的水解，用水是很難順利進行的。根據被水解物的性質，水解劑可以用氫氧化鈉水溶液、稀酸或濃酸，有時還可用氫氧化鉀、氫氧化鈣、或硫酸氫鈉等的水溶液。這就是所謂的加鹼水解和加酸水解。水解可以用批次或連續式操作，而典型的水解有四種類型。

2-1-1 鹵化物的水解^[4]

通常用氫氧化鈉水溶液作水解劑，反應通式如下：



式中 R、Ar、X 分別表示烷基、芳基、鹵素。脂鏈上的鹵素一般比較活潑，可以較溫和的條件下進行水解，如從氯苯製苯甲醇；芳環上的鹵素被鄰位或對位硝基活化時，水解較易進行，如從對硝基氯苯製對硝基酚鈉。

2-1-2 酯的水解

本研究利用此方法，在溫度 60°C~90°C，以強酸性離子交換樹脂為催化劑，催化醋酸丙烯酯之水解反應而製得丙烯醇，反應方程式為：

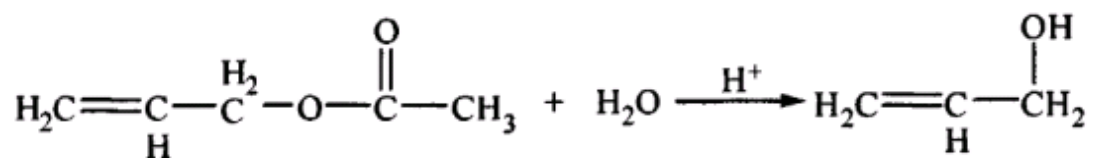


圖 2-1 醋酸丙烯酯經水解反應製丙烯醇

2-1-3 芳磺酸鹽的水解

通常不易進行，須先經鹼熔，即以熔融的氫氧化鈉在高溫下與芳磺鈉作用生成酚鈉，後者可通過加酸水解生成酚。如萘-2-磺酸鈉在 $300^{\circ}\text{C} \sim 340^{\circ}\text{C}$ 常壓鹼熔後水解而得2-萘酚。某些芳磺酸鹽還需要用氫氧化鈉和氫氧化鉀的混合鹼作為鹼熔的反應劑。芳磺酸鹽較活潑時可用氫氧化鈉水溶液在較低溫度下進行鹼熔。

2-2 離子交換技術^[5]

2-2-1 離子交換樹脂之發展^[5]

早在 1850 年，英國人 Thompson 首先發現離子交換後，直到 1905 年，離子交換才成功地應用於水質軟化，其後 30 年間，水質軟化為離子交換法中最主要之應用，不過所發展之離子交換材料僅適用於中性溶液。最早商業化的離子交換物質是自然界中的多孔砂，一般稱為沸石(zeolites)，沸石在其晶體結構上缺乏正價的原子，因此在毛細空隙中有負電荷，可以吸附水中之陽離子，但沸石適用之 pH 值範圍狹窄，使用上受到限制。沸石是第一種被用來軟化水的離子交換物質，但現今幾乎完全被含有較大離子交換容量的人工合成離子交換樹

脂(synthetic ionexchange)所取代。

在 1935 年英國 B.A Adams 及 E.L. Holmes 等人發現由酚 (Pheno: C_6H_5-OH)，多酚 (Polyphenol)，丹寧 (Tannin)與福馬林 (Formaline)之縮合物可吸附鹼；苯胺 (Aniline: $C_6H_5NH_2$)，甲基苯二胺 (Methaph-enylenediamine)與福馬林之縮合物可吸附酸一事，發現離子具有離子交換性，此乃合成離子交換樹脂之開始。1949 年，Alelio 發明強鹼性離子交換樹脂，於是去離子水得以製出。1950 年代，離子交換樹脂發展出陰陽樹脂混床技術，可輕易製得導電度 $18M\Omega \cdot cm$ 之超純水。1960 年代，發展出海水淡化高容量樹脂。1970 年代，各類金屬專用之高選擇性樹脂陸續研製成功。1980 年代，觸媒催化性離子交換樹脂發明。至今日，各類特用樹脂之用途不僅用於水處理，而且已經擴及到食品、醫藥、觸媒等方面，且能順利去除各類離子雜質。

2-2-2 離子交換術樹脂之分類^[5]

離子交換樹脂是人工合成的聚合物，通常以聚苯乙烯鏈與二乙烯苯 (DVB) 連結 (Crosslinks)，並在表面鏈上溶解性離子作用基 (mobile ion sites) 組合而成。一般可以區分為下列幾種型式：

1. 陽離子交換樹脂：(一) 強酸性陽離子交換樹脂 (二) 弱酸性陽離子交換樹脂。

2. 陰離子交換樹脂：(三) 強鹼性陰離子交換樹脂 (四) 弱鹼性陰離子交換樹脂。

(一) 強酸性陽離子樹脂之製造是將合成與聚合體加以磺酸化，使作用基-SO₃H 附於樹脂上。其性質為：

1. 在 pH=0 ~ 14 範圍內皆可與任何陽離子進行交換。

- 2.與 H^+ 親和力小(即容易解離成酸),一般可利用酸(鹽酸或硫酸)將飽和之樹脂使其再生,但是要樹脂完全再生必須加入數倍當量的酸方可達到。
- 3.因為樹脂呈強酸性,一些較不安定的氰化錯合離子 $Zn(CN)_4^{2-}$ 亦可與其金屬離子反應,但是如 $Ni(CN)_4^{2-}$, $Fe(CN)_4^{2-}$ 非常安定的錯合物就必須使用陰離子樹脂進行交換。

(二)弱酸性樹脂是在聚合體上加入弱酸-COOH 的交換基,其基本特性為:

- 1.與 H^+ 親和力大,在 $pH=4\sim 14$ 範圍可和陽離子進行反應。樹脂本身呈現弱酸性,因此再生成 H-型樹脂遠較強酸性樹脂為易,通常以當量酸度即可達到完全再生。
- 2.與陽離子交換後的樹脂,其體積容易膨脹,約為 H-型的兩倍。

(三)強鹼性陰離子樹脂依交換基不同性質:

- 1.在 $pH=0\sim 14$,可與任何陰離子進行交換。
- 2.再生時與強酸性陽離子樹脂同屬不易再生,需要較大量的氫氧化鈉再生劑。
- 3.交換容量小於弱鹼性陰離子樹脂且耐酸性較差。

(四)弱鹼性陰離子樹脂是以第一至第三胺基為作用基,性質:

- 1.pH=0~9 範圍內進行陰離子交換反應。
- 2.與鹼 OH 的親和力大，再生時所需的再生劑用量少。
- 3.不易與弱酸性陰離子進行交換反應。
- 4.與強鹼性樹脂比較下，其交換容量與化學安定性皆大。

2-3 離子交換樹脂的化學反應^[5]

離子交換現象是一種可逆反應，可溶性的離子可藉溶液而與特定物質表面的作用基進行交換反應。離子交換樹脂是合成高分子聚物，在其表面分佈著可反應的作用基，如下圖所示：

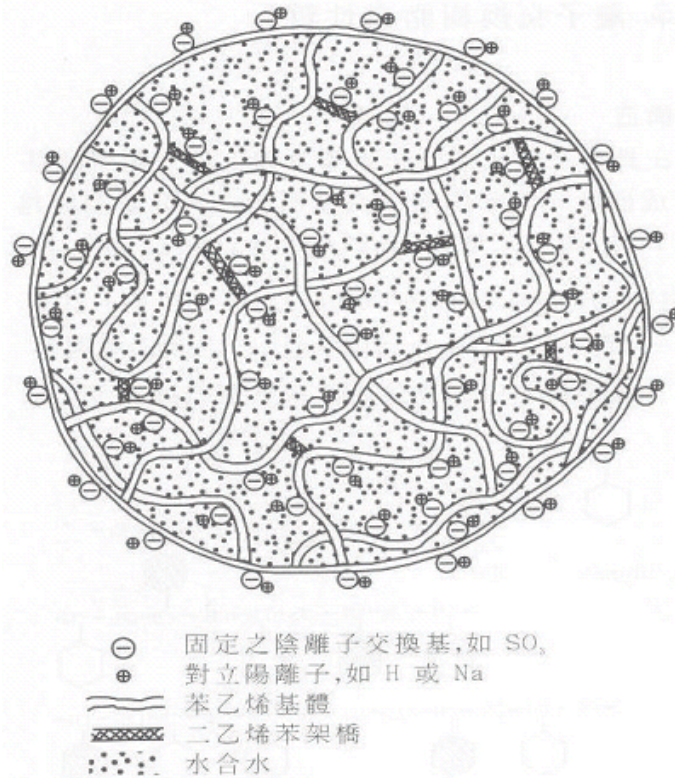


圖 2-2 陽離子交換樹脂的構造模型圖

離子交換樹脂大體上皆可與不同的離子進行交換作用，但就樹脂的性質及構造的不同，其對離子的親和力亦有差異，此完全決定選擇系數值的大小，依此順序可斷定交換反應的先後。

一般樹脂對親和力的大小可歸納如下列的通則：

(一) 在常溫及低濃度狀態下，樹脂交換的能力是隨離子電價的增加而

增加(如 $\text{Th}^{4+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{2+}$)。

(二) 在常溫及低濃度溶液，交換能力會隨原子序的增大而增加(如

$\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Be}^{2+}$)。

(三)在高濃度溶液下，樹脂對不同離子的交換能力無一定的法制可循，其與濃度有很大的關係。

(四)分子量較大的有機離子與金屬化合物陰離子($\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ， $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$)具有較大的交換能力。

下表(2-1)所示為強酸性陽離子交換樹脂和強鹼性陰離子交換樹脂對不同離子選擇大小順序。

表 2-1 強酸性陽離子樹脂及強鹼性陽離子樹脂對離子選擇性大小

強酸性陽離子樹脂			強鹼性陰離子樹脂		
	鉻	Cr^{3+}	磷酸根	PO_4^{3-}	↑ 大
大	鉛	Pb^{2+}	硫酸根	SO_4^{2-}	
↑	汞	Hg^{2+}	硝酸根	NO_3^-	↓ 小
	鈣	Ca^{2+}	鉻酸根	CrO_4^{2-}	
	鎳	Ni^{2+}	氰離子	CN^-	
	鎘	Cd^{2+}	氯離子	Cl^-	
	銅	Cu^{2+}			
	鋅	Zn^{2+}			
↓	鐵	Fe^{3+}			
	鎂	Mg^{2+}			
小	銀	Ag^{2+}			
	鉀	K^+			
	鈉	Na^+			
	氫	H^+			

除共通性的因素外，選擇性的大小也會受溫度、樹脂顆粒大小、總離子濃度、交換容量、壓力、流速、溶劑介質、等的影響。

第三章實驗系統、程式與項目

本章將分述實驗所用的材料、儀器、實驗步驟及產物、觸媒及分析方法與條件。

3- 1 觸媒介紹

3-1-1 Dowex 50wx8 - 100

Dowex 50wx8 - 100 為美國 SIGMA-ALDRICH 廠商所供應，Dowex 系列之離子交換樹脂可分為兩類，包括含強酸性陽離子與強鹼性陽離子交換樹脂兩大類，而每一類又根據顆粒大小的不同分為三個小類，分別為 50~100 Mesh、100~200Mesh、200~400Mesh。

本次研究是用 Dowex 50wx8-100Mesh，Dowex 50wx8-100 內部為很精細的網狀結構，骨架材料為苯乙烯，特點為含有強酸性陽離

子，官能基為磺酸官能團。

該樹脂是採用特殊的懸浮聚合大規模製備而得，具有良好的化學及物理穩定性，應用在精細化工和醫藥分離等。下表 3-1 為 Dowex 50wx8-100 之性質：

表 3-1 Dowex 50wx8-100 之性質

Dowex 50wx8-100	
類型	強酸性陽離子
Matrix	Styrene-DVB,Gel
離子形式	H ⁺
保水能力(%)	50
總交換容量(meq/mL)	1.7

3-1-2 Amberlyst - 15

Amberlyst - 15 為強酸性，結構為大孔型離子交換樹脂，大孔樹脂聚合物的基礎上交聯苯乙烯二乙烯苯共聚物，該產品是一種標準級樹脂烷基化反應。大孔型觸媒之特性，較易使反應物及產物的進出，在應用方面可用於水性系統或水解反應。

下表 3-2 為 Amberlyst 15 性質：

表 3-2 Amberlyst 15 之性質

Amberlyst-15	
類型	強酸性陽離子
Matrix	大孔
離子形式	H ⁺
保水能力(%)	52~57
濃度的酸性位	≥ 4.7 當量/公斤
Coarse beads (mm)	> 1.180 2.0% max

3-1-3 Amberlite - IR120

Amberlite - IR120 是一種凝膠型強酸性陽離子交換樹脂的磺化聚苯乙烯型，不溶於水，不溶於酸或鹼之溶液，外觀琥珀色至棕色小珠。應用於軟化(鈉離子型)及順向再生純化系統(氫離子型)，具有極佳的物理和化學穩定性，與高交換容量特性。性質如下表 3-3:

表 3-3 Amberlite - IR120 之性質

Amberlite - IR120	
類型	強酸性陽離子
Matrix	苯乙烯二乙烯苯共聚物
離子形式	H ⁺
保水能力(%)	53~58
體積總容量 (mg/l)	2.0
顆粒平均直徑(mm)	0.6~0.8mm
濃度的酸性位	≥4.7 當量/公斤

3-1-4 Amberlyst - 35

Amberlyst - 35 為工業級強酸性催化劑，外觀是珠的形式，結構為大孔型離子交換樹脂，是改良型的 Amberlyst 15，主要是進一步提高觸媒表面的酸濃度，即磺酸脂官能基(sulphonic acid group, SO_3^+)。應用在苯酚烷基化，酯化，水解和縮合。性質如下表 3-4:

表 3-4 Amberlyst - 35 之性質

Amberlyst - 35	
類型	強酸性陽離子
離子形式	H^+
保水能力(%)	≤ 3
Coarse beads (mm)	> 1.180 5.0% max
平均孔徑(\AA)	300
濃度的酸性位	≥ 5.0 當量/公斤
表面積(mg^2/g)	50

3-1-5 Amberlyst - 36

Amberlyst - 36 為酸性陽離子交換樹脂外觀是珠的形式，結構為大孔型離子交換樹脂，常被應用在多相催化，主要用於烯烴水合的過程。性質如下表 3-5:

表 3-5 Amberlyst - 36 之性質

Amberlyst - 36	
類型	強酸性陽離子
離子形式	H ⁺
保水能力(%)	51~57%
Coarse beads (mm)	> 1.180 4.0% max
平均孔徑(Å)	240
濃度的酸性位	≥5.40 當量/公斤
表面積(mg ² /g)	33

3-1-6 Dowex mwc - 1

Dowex mwc-1 為弱酸性陽離子交換樹脂，其內部結構為大孔型，聚合物矩陣結構為交聯丙烯酸與二乙烯苯(DVB)，外觀大孔形球珠，常被應用於廢水處理與回收貴重金屬。

表 3-6 Dowex mwc-1 之性質

Dowex mwc-1	
類型	弱酸性陽離子
離子形式	H ⁺
保水能力(%)	45~52%
Coarse beads (mm)	0.4~1.25
官能團	R - COOH
比重	1.18

3-1-7 Lewatit TP-260

Lewatit TP-260 是一種弱酸性陽離子交換樹脂，外觀似球珠，與氨基甲基膦酸螯合組能選擇性去除 transition 重金屬和鹼土金屬離子，常被應用於氯鹼水解、化學合成、催化劑和化學品加工、工業水處理、濕法冶金。性質如表 3-7:

表 3-7 Lewatit TP-260 之性質

Lewatit TP-260	
類型	弱酸性陽離子
離子形式	H ⁺
基質	苯乙烯-2 乙烯基苯
官能團	氨基甲基膦酸官能團
粒徑(mm)	0.4~1.25

3-1-8 Lewatit K-2621

LEWATIT K – 2621 為離子交換樹脂，常被應用於化學合成催化及化學加工、化學溶劑的純化。

3-2 反應實驗步驟

3-2-1 醋酸丙烯酯(Allyl Acetate)的水解反應

水解反應裝置如圖 3-1 所示

其操作條件為

攪拌速度為：500 rpm

反應溫度：90°C

反應壓力：常壓

其實驗步驟如下：

- (1) 秤取 1g 的觸媒和 4g 的醋酸丙烯酯反應液，及 40ml 的去離子水倒入反應器中。
- (2) 將反應器的所有閥件裝置鎖緊，裝好加熱包系統，設定溫度及攪拌的速度。
- (3) 加熱與攪拌，開始反應。
- (4) 待反應結束，降溫，打開反應器，將觸媒過濾，取 0.2g 內標品加入產物內，將溶液配製成 10ml 裝入樣品瓶。
- (6) 然後取 1 μ l 注入 GC 中，由產生之訊號波峰面積計算實驗結果。

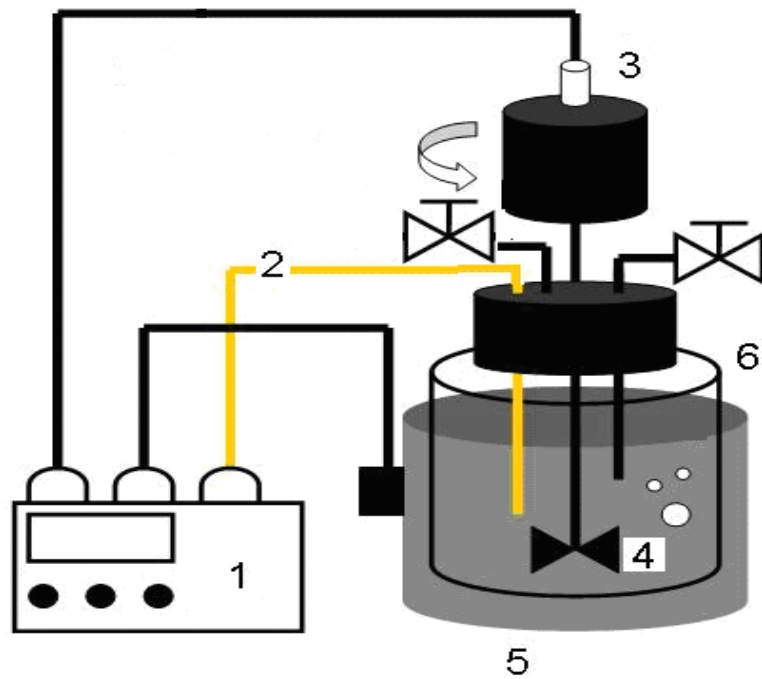


圖 3-1 醋酸丙烯酯水解批次反應裝置圖

- | | |
|-------------|-------------|
| 1. 攪拌/溫度控制器 | 4. 攪拌器 |
| 2. 溫度計 | 5. 加熱包 |
| 3. 攪拌傳動軸 | 6. 高壓不鏽鋼反應器 |

3-2-2 醋酸丙烯酯(Allyl Acetate)的水解反應—連續式反應器

固定床其醋酸丙烯酸酯水解之裝置如圖 3-2 所示:

其操作條件為

進料流度：12~16 (ml / hr)

反應溫度：80°C ~90°C

反應壓力：20 psi

其實驗步驟為：

- (1) 秤取 10g 的觸媒，填入填充床反應器中(觸媒在管柱中段部份)，在管柱的前端與後端加入石英砂。
- (2) 在管柱的最底部以及最頂部填入石英棉，必免觸媒隨著反應液一起被沖出來。
- (3) 將反應器的所有閥件鎖緊，確定沒有任何管件有漏氣現象。
- (4) 將各段之電熱偶計(thermocouple)固定管狀反應器的加熱裝置與控溫箱系統相連接後，設定控溫系統，讓所有測溫點達到反應溫度。
- (5) 壓力溫度均達反應條件後，開啟 MINI PUMP 通入液相反應液。
- (6) 反應三小時後由出口端經過氣液分離以便取樣。
- (7) 10ml 產物加入內標 0.2g GBL 取 1 μ l，打 GC 進行分析。

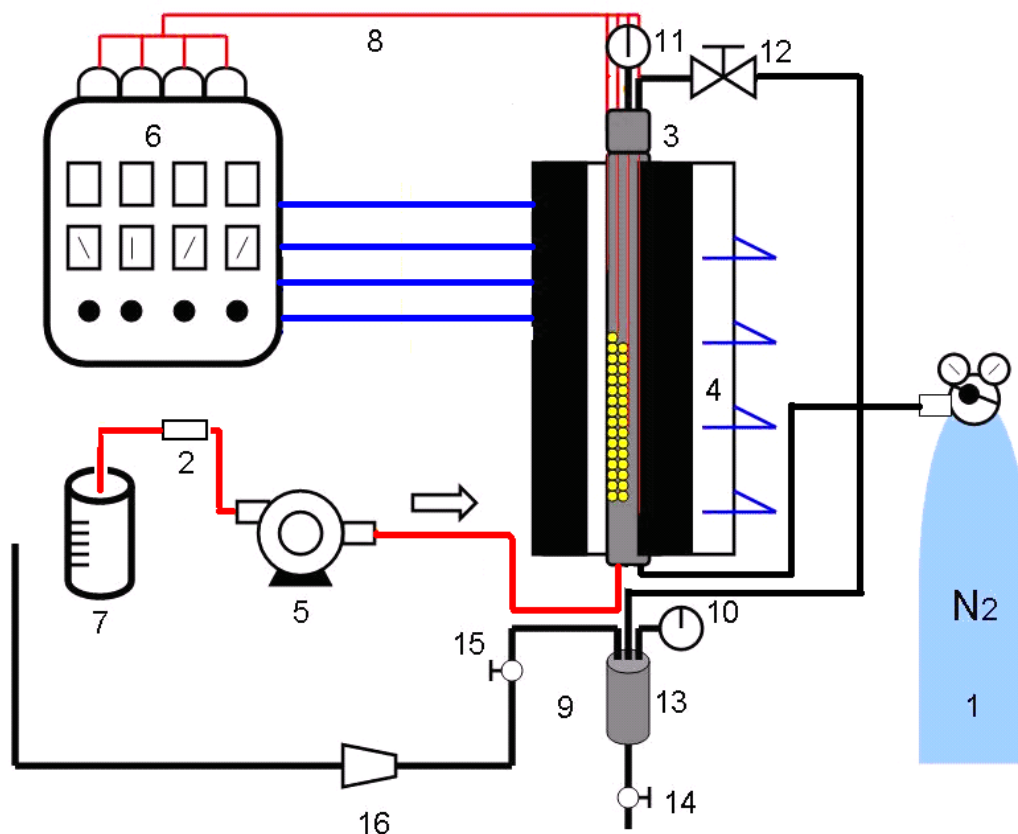


圖 3-2 固定床水解反應之連續式反應裝置圖

- | | |
|--------------|----------------|
| 1. 氮氣 | 9. 氣液分離裝置 |
| 2. 過濾器 | 10. 出口端壓力控制裝置 |
| 3. 填充床反應器 | 11. 進口端壓力控制裝置 |
| 4. 四段加熱包 | 12. 控制閥 |
| 5. mini pump | 13. 氣液分離器 |
| 6. 四段加熱控溫器 | 14. 出口端液相產物控制閥 |
| 7. 反應液 | 15. 出口端氣相洩壓控制閥 |
| 8. 溫度計 | 16. 抽氣裝置 |

3-3 儀器設定與反應物產物定性、定量分析

本實驗反應物濃度與產物濃度之分析儀器為氣相層析儀(G.C.)

3-3-1 氣相層析分析法

氣相層析，這項技術基礎是先將一個氣相的樣品被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所選用的管柱型號為型號 Zebtron ZB-WAXplus 的毛細管(30m ×0.53mm × 1.00μm)。

為了減低 GC 分析之誤差，以 γ -丁內酯(Gamma-Butyrolactone)

為內標品，藉由 γ -丁內酯與丙烯醇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丙烯醇之產率。

表 3-8 氣相層析儀之分析條件

設定參數	
分離管柱	Zebron ZB-WAXplus
偵測器	FID
注射溫度(°C)	230
偵測器溫度(°C)	230
載流氣體	氮氣
氣體流速	25ml/min
爐體溫度	起始溫度:140°C
升溫速率	2°C/min
最終溫度	230°C

3-3-2 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。如下表 3-9 所示：

表 3-9 物質在氣相層析儀滯留時間

樣品成份	滯留時間(min)
Allyl acetate	2.0
Allyl alcohol	2.2
Acetic acid	4.0
Gamma-Butyrolactone	7.19

3-3-2-1 GC 示性圖

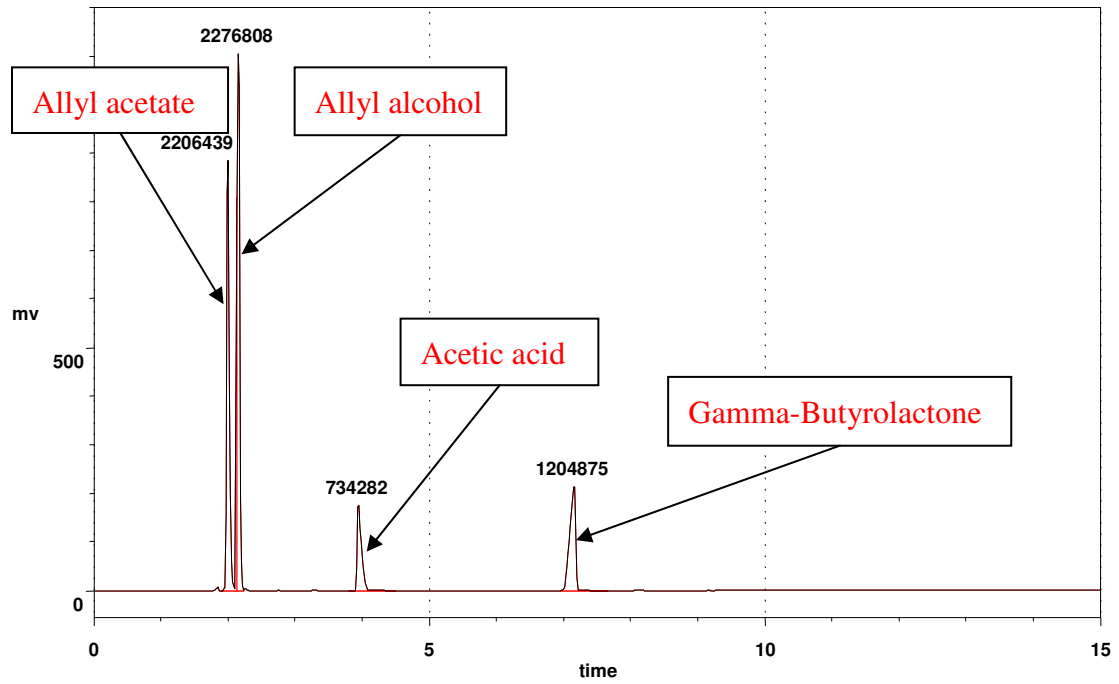


圖 3-3 醋酸丙烯酯、丙烯醇、醋酸、 γ -丁內酯 GC 示性圖

表 3-10 物質在氣相層析儀滯留時間

樣品成份	滯留時間(min)
Allyl acetate	2.0
Allyl alcohol	2.2
Acetic acid	4.0
Gamma-Butyrolactone	7.19

3-3-3 定量分析(內部標準品法)

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，便可得到反應物醋酸丙烯酯的校正標準曲線，如圖 3-4，圖 3-5 到 3-6 為水解反應之產物的校正標準曲線圖。

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，在校正標準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。

3-3-3-1 水解反應檢量線整理

1. 以 γ -丁內酯(Gamma-Butyrolactone)為內部標準品，得到醋酸丙烯酯的標準曲線如下圖 3-7:

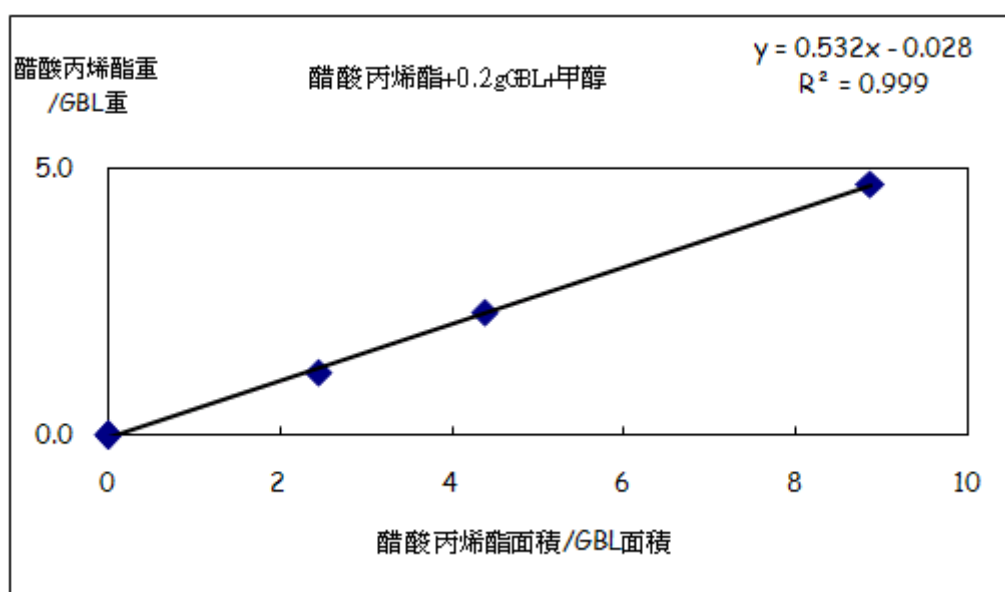


圖 3-4 醋酸丙烯酯之校正曲線

2. 以 γ -丁內酯(Gamma-Butyrolactone)為內部標準品，得到丙烯醇的

標準曲線如下圖 3-8:

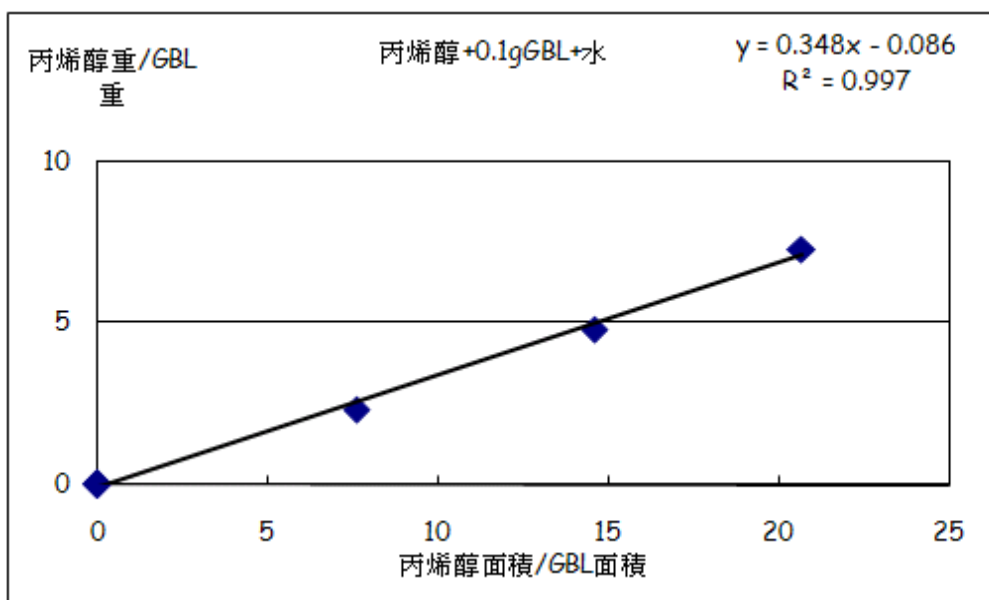


圖 3-5 丙烯醇之校正曲線

3. 以 γ -丁內酯(Gamma-Butyrolactone)為內部標準品，得到丙烯醇的

標準曲線如下圖 3-9:

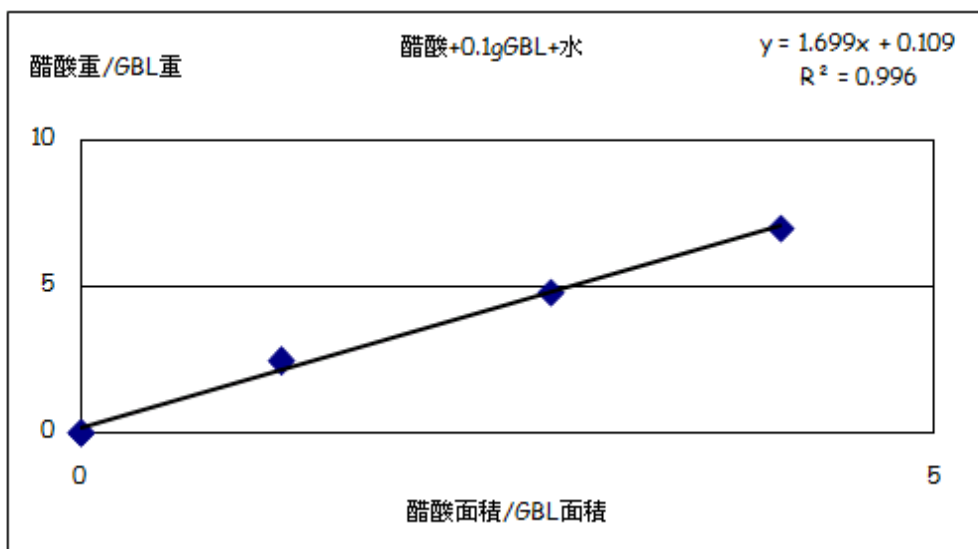


圖 3-6 醋酸之校正曲線

3-4 材料

3-4-1 實驗藥品

表 3-11 藥品等級與製造商一覽表

陽離子交換樹脂	Dowex 50wx8-100	SIGMA-ALDRIC H
陽離子交換樹脂	Amberlyst 15	MP Biomedicals
陽離子交換樹脂	Amberlite IR120	ACROS
陽離子交換樹脂	Amberlyst 35	廠商提供
陽離子交換樹脂	Amberlyst 36	廠商提供
陽離子交換樹脂	Dowex mwc-1	廠商提供
陽離子交換樹脂	Lewatit TP-260	廠商提供
陽離子交換樹脂	Lewatit K-2621	廠商提供
醋酸丙烯酯	Allyl acetate	東京化成工業
丙烯醇 CH ₂ :CHCH ₂ OH	Allyl alcohol	SHOWA

γ-丁內酯

Gamma-Butyrolactone

景明化工

醋酸

Acetic acid

SHOWA

石英砂

Quartz sand

SHOWA

3-4-2 實驗氣體

表 3-12 實驗用氣體

高純氫氣 99.9%	Hydrogen	東洋氣體
高純氮氣 99.9%	Nitrogen	東洋氣體
空氣 79%N ₂ + 21%O ₂	Air	東洋氣體
混和氣		東洋氣體

3-4-3 實驗設備

表 3-13 儀器設備型號與廠商一覽表

儀器設備名稱	型號	製造廠商
高溫鍛燒爐	訂製	登盈儀器公司
熱電偶	Type K	登盈儀器公司
加熱板	04644-series	COLE PARAMA
高壓反應系統	4842 (100ml)	PARR
電子天平	XB 220A	Precisa
熱風循環烘箱	CDV-60	伸隆
氣相層析儀	GC-17A	SHIMADZU

第四章 實驗結果與討論

本研究探討不同觸媒對於醋酸丙烯酯水解生成丙烯醇之反應的催化性能。可分為六個部份，第一部份是離子交換樹脂觸媒的篩選，第二部份是改變反應溫度的影響，第三部份是改變酯與水之比例影響，第四部分以填充床反應器(PBR)反應之結果，第五部份觸媒之轉化頻率(turnover frequency)之結果，第六部份平衡轉化率及反應速率方程式。

觸媒的優劣是以其對於醋酸丙烯酯水解反應所表現出的反應物的轉化率及丙烯醇的選擇性和產率來評估。轉化率、選擇率及產率定義如下所示：

醋酸丙烯酯轉化率：

$$\frac{(\text{進料之醋酸丙烯酯}) - (\text{剩餘之醋酸丙烯酯})}{(\text{進料之醋酸丙烯酯})} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4.1)$$

選擇率：

$$\frac{(\text{產物之莫耳數})}{(\text{消耗掉之反應物之莫耳數})} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4.2)$$

產率：

$$\frac{(\text{產物生成之莫耳數})}{(\text{進料反應物之莫耳數})} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4.3)$$

4-1 醋酸丙烯酯水解反應之觸媒篩選

我們篩選的觸媒共有下列八種：

1. Dowex 50wx8-100
2. Lewatit K-2621
3. Amberlite IR120
4. Amberlyst -35
5. Amberlyst -36
6. Amberlyst -15
7. Dowex mwc-1
8. Lewatit TP-260

表 4- 1 觸媒篩選之實驗條件

反應時間： 4 小時	溫度：90
°C	
醋酸丙烯酯：4 克 水：40 毫升	轉速:500rpm
離子交換樹脂：1 公克	水:酯(莫耳比) = 55.56:1

圖 4-1~4-8 分別為 Dowex 50wx8-100、 Lewatit K-2621、

Amberlite IR120、Amberlyst-35、Amberlyst-36、Amberlyst -15、Dowex mwc-1 和 Lewatit TP-260 在相同的操作條件下，使用在醋酸丙烯酸酯水解反應所得的結果。

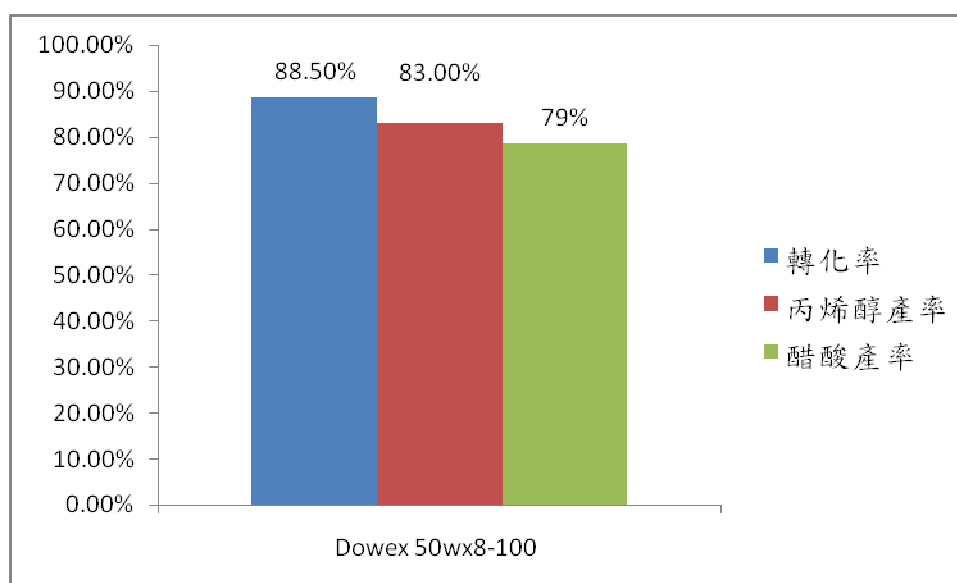


圖 4-1 觸媒 Dowex 50wx8-100 之反應結果

反應條件:T = 90°C 時間:4 小時 觸媒量:1g

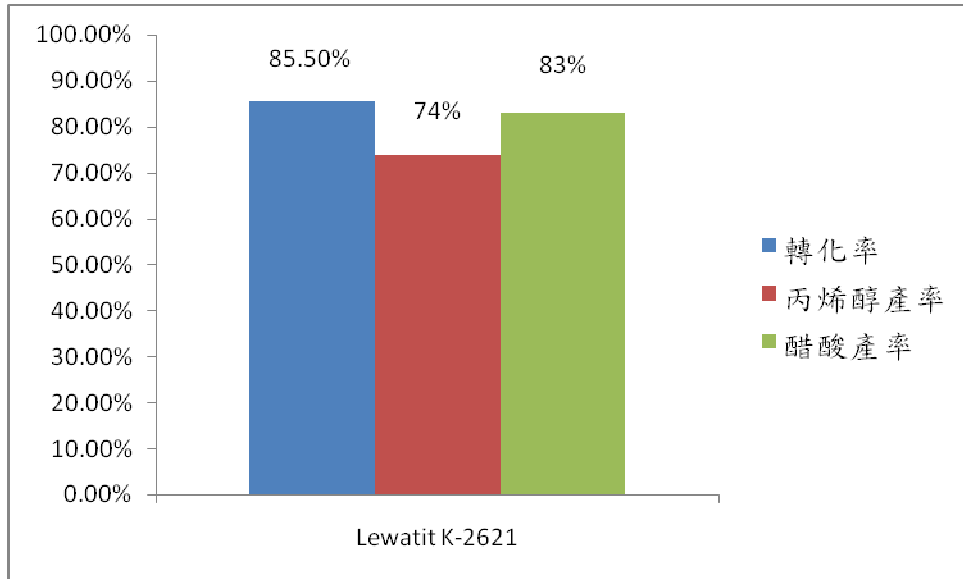


圖 4-2 觸媒 Lewatit K-2621 之反應結果

反應條件:T = 90°C 時間:4 小時 觸媒量:1g

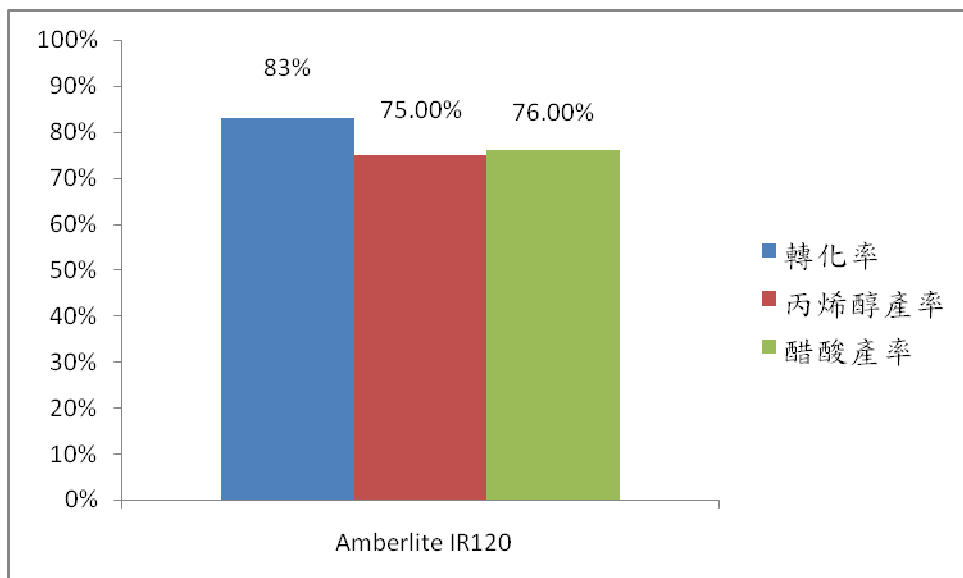


圖 4-3 觸媒 Amberlite IR120 之反應結果

反應條件:T = 90°C 時間:4 小時 觸媒量:1g

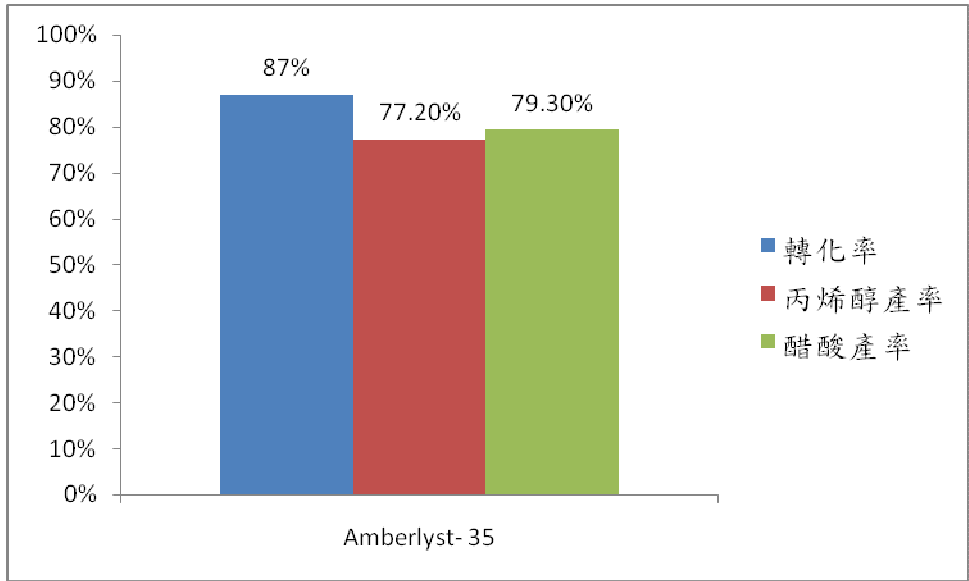


圖 4-4 觸媒 Amberlyst-35 之反應結果

反應條件:T = 90°C 時間:4 小時 觸媒量:1g

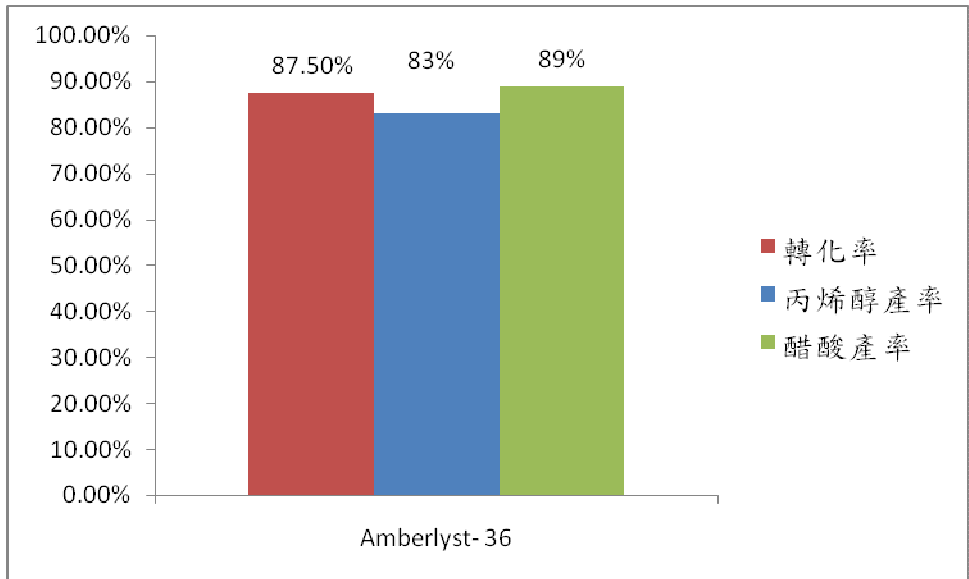


圖 4-5 觸媒 Amberlyst-36 之反應結果

反應條件:T = 90°C 時間:4 小時 觸媒量:1g

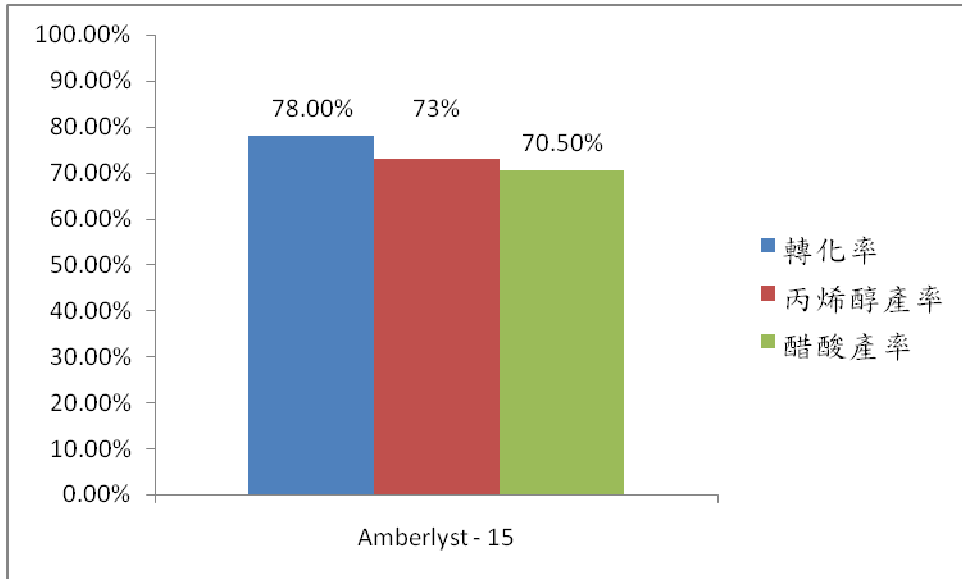


圖 4-6 觸媒 Amberlyst - 15 之反應結果

反應條件: T = 90°C 時間: 4 小時 觸媒量: 1g

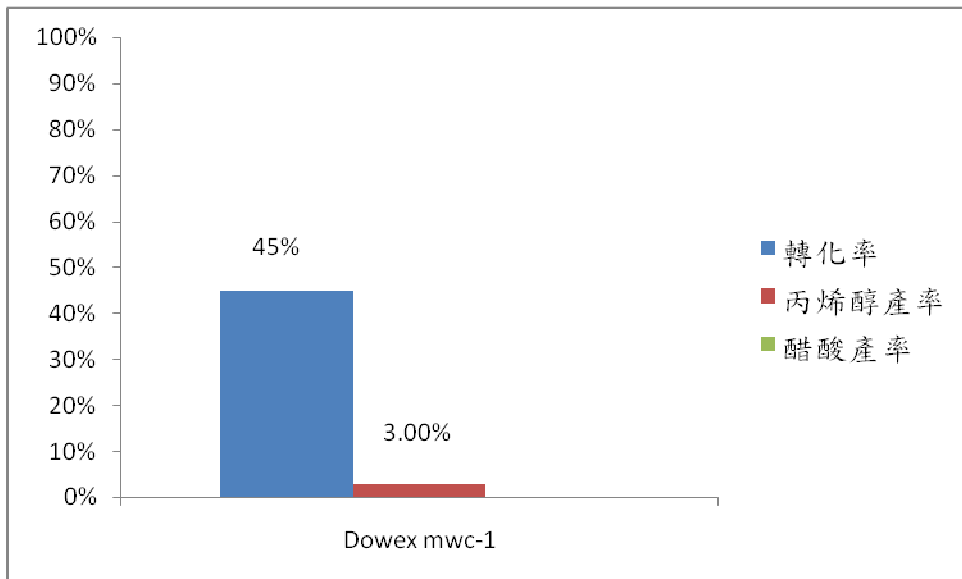


圖 4-7 觸媒 Dowex mwc-1 之反應結果

反應條件: T = 90°C 時間: 4 小時 觸媒量: 1g

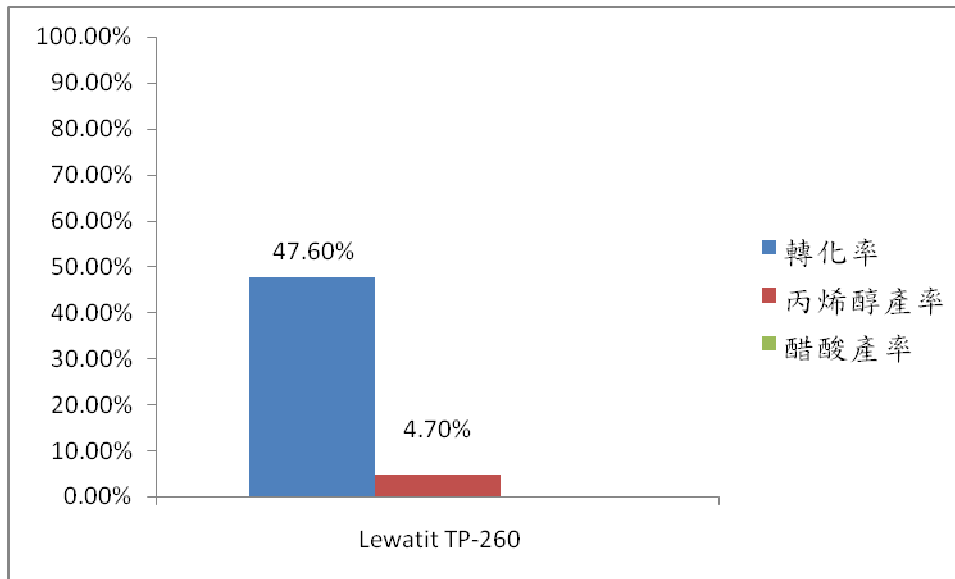


圖 4-8 觸媒 Lewatit TP-260 之反應結果

反應條件:T = 90°C 時間:4 小時 觸媒量:1g

由圖 4-1~4-5 可以知道 Dowex 50wx8-100 、Lewatit K-2621 、Amberlite IR120 、Amberlyst -35、 Amberlyst -36 在水解醋酸丙烯酯之反應中催化的之活性接近，當反應條件相同時，其之轉化率差不多，其主要差別在於丙烯醇之產率、選擇率及醋酸之產率。圖 4-1 為以 Dowex 50wx8-100 為觸媒之反應結果，Dowex 50wx8-100 有不錯之轉化率，其產物丙烯醇產率也有蠻好的選擇性。

圖 4-6 為 Amberlyst-15 為觸媒之反應效果，在轉化率方面催化的效果較沒有前面五種觸媒來的好，其原因可能是 Amberlyst - 15 之觸媒表面的酸濃度較低(當量/公斤)，以同類型 Amberlyst 來做觸媒表面酸性濃度比較，排列為 Amberlyst-36 > Amberlyst-35 > Amberlyst-15，

故在醋酸丙烯酯水解反應中，效果會較為略差。

圖 4-7~4-8 分別為 Dowex mwc-1 與 Lewatit TP-260 為觸媒之反應效果，轉化率與產率明顯不佳，其原因可能是因為此兩種陽離子交換樹脂為弱酸性，醋酸丙烯酯水解為強酸性的反應，故 Dowex mwc-1 和 Lewatit TP-260 效果會明顯的不佳。在反應效果較差的觸媒，分析其產物，可能會有分層的情形，因此，我們使用溶劑，使分層的兩相溶為一相。

由圖 4-9 將從八種觸媒中篩選出 Dowex 50wx8-100 觸媒應用在醋酸丙烯酯之水解反應，因為其轉化率在眾多觸媒中有較高的表現，而在主要產物丙烯醇產率也較佳，因此我們使用 Dowex 50wx8-100 來探討醋酸丙烯酯之水解反應對其他變因以及在固定床反應器之研究。

表 4-2 不同觸媒相同條件下的轉化率

Catalyst	醋酸丙烯酯轉化(%)	丙烯醇產率 (%)	醋酸產率 (%)
Dowex50wx8-100	88.5	83	79
Lewatit K-2621	85.5	74	83
Amberlite IR120	83	75	76
Amberlyst-35	87	77.2	79.3
Amberlyst-36	87.5	83	89
Amberlyst -15	78	73	70.5
Dowex mwc-1	45	3	0
Lewatit TP-260	47.6	4.7	0

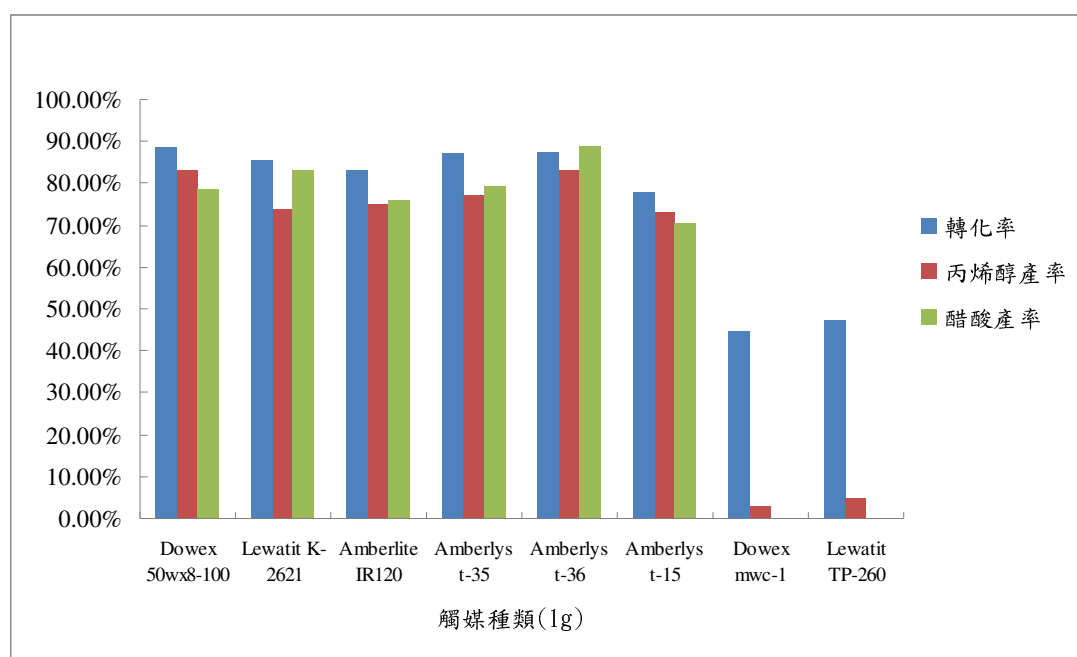


圖 4-9 各種觸媒之轉化率、丙烯醇產率、醋酸產率之比較

4-2 改變反應溫度與時間的影響

溫度對反應速率有很大的影響，在溫度越高，反應速率越快，產率也會增加，另一方面考慮觸媒的操作溫度，在高溫下反應，催化效果會降低。但是溫度低會造成反應速率變慢，效果不佳。因此我們將從溫度 80°C-100°C 條件下去反應。

圖 4-10 為 Dowex 50wx8-100 觸媒使用量 1g，在 80°C 之反應溫度下，反應時間為 1-4 小時，水與酯莫耳比為 55.56:1，之反應結果，由圖顯示在反應溫度固定下，反應時間的增加，是有助於水解反應之進行。

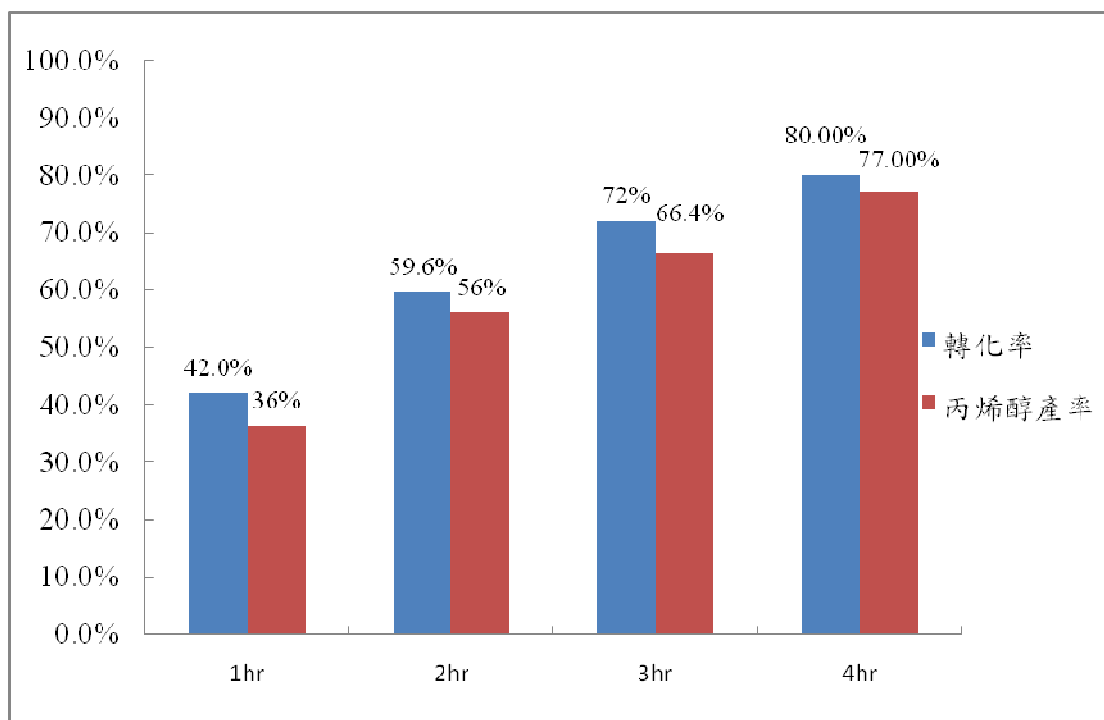


圖 4-10 觸媒 Dowex 50wx8-100 在溫度 80°C 下反應之結果

實驗條件

反應時間： 1-4 小時

溫度： 80

°C

醋酸丙烯酸酯：4 克 水：40 毫升

轉速：500rpm

Dowex 50wx8-100：1 公克

水：酯(莫耳比) = 55.56:1

圖 4-11 為 Dowex 50wx8-100 觸媒使用量 1g，在溫度 90°C 之反應溫度下，反應時間為 1-4 小時，水與酯莫耳比為 55.56:1，之反應結果，與圖 4-10 比較，可知道溫度對於醋酸丙烯酯水解的反應有較明顯之影響，轉化率與產率會隨著溫度的增加而增加。

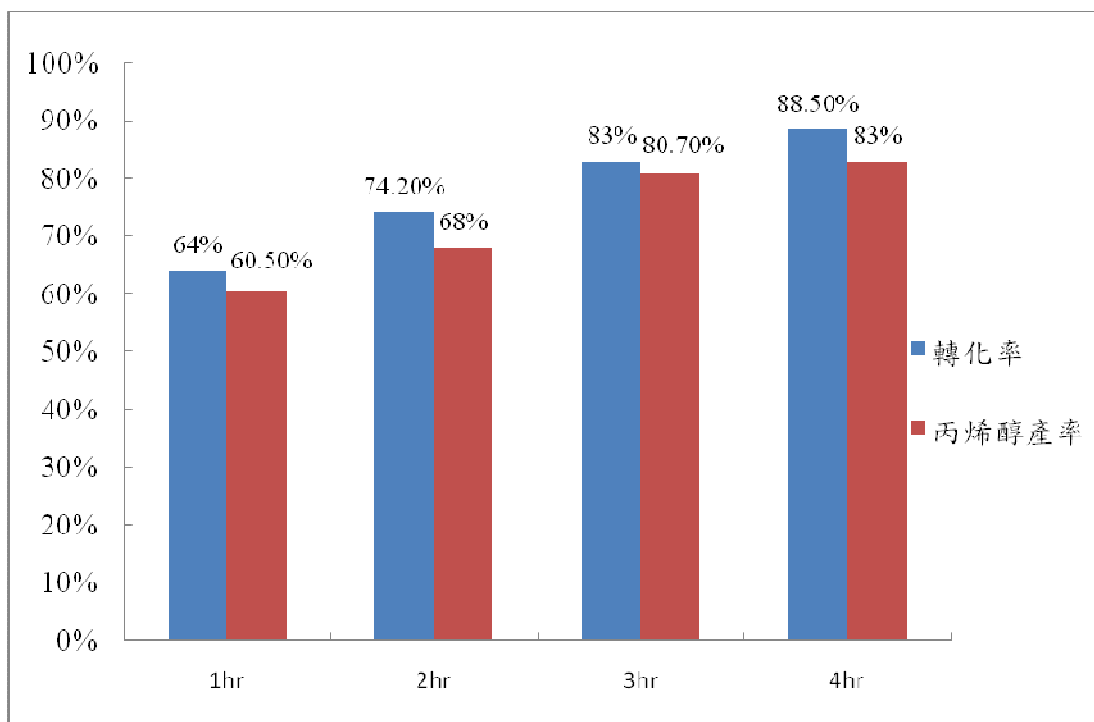


圖 4-11 觸媒 Dowex 50wx8-100 在溫度 90°C 下反應之結果

實驗條件

反應時間： 1-4 小時

溫度：90

°C

醋酸丙烯酸酯：4 克 水：40 毫升

轉速：500rpm

Dowex 50wx8-100：1 公克

水：酯(莫耳比) = 55.56:1

圖 4-12 為 Dowex 50wx8-100 觸媒使用量 1g，在溫度 100°C 之反應溫度下，反應時間為 1-4 小時，水與酯莫耳比為 55.56:1，之反應結果，與圖 4-11 比較，在 100°C 的反應條件下有優於 90°C 的轉化率與產率，在 4 小時 100°C 轉化率為 91.4%、丙烯醇產率為 85.6%，相較於 4 小時 90°C 轉化率為 88.5%、丙烯醇產率為 83%，都只有些微的增加，考慮到能源上使用、與水在 100°C 為沸騰狀態，故我們將採用 90°C 來作為醋酸丙烯酯水解的溫度條件。

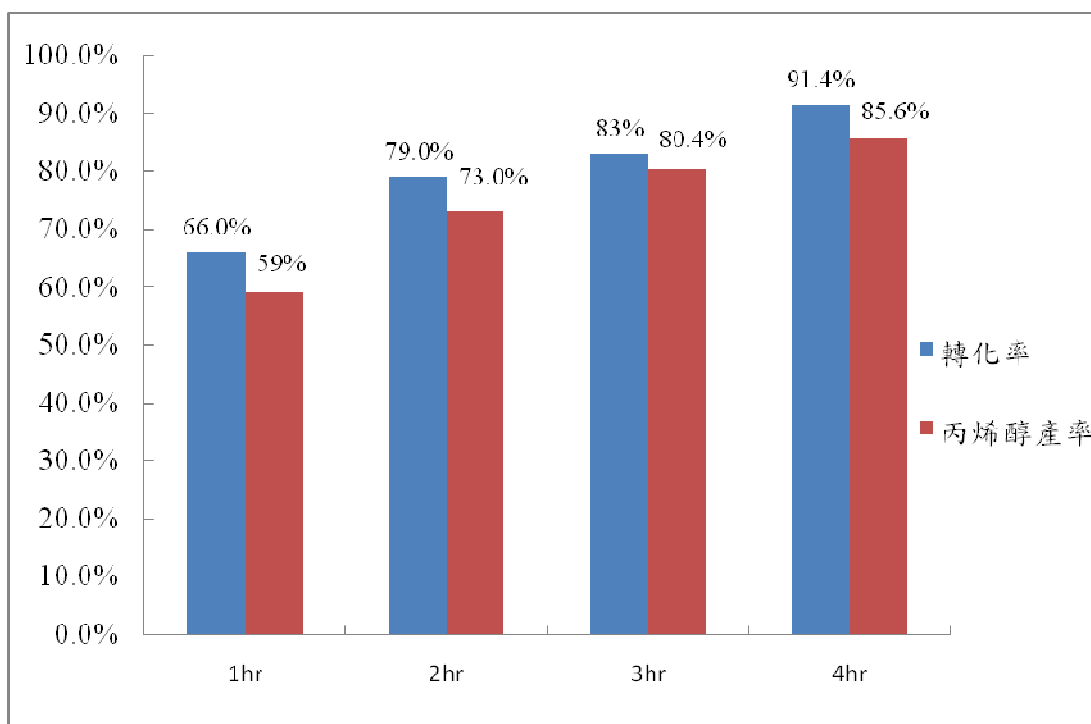


圖 4-12 觸媒 Dowex 50wx8-100 在溫度 100°C 下反應之結果

實驗條件

反應時間： 1-4 小時

溫度： 100

°C

醋酸丙烯酸酯：4 克 水：40 毫升

轉速： 500rpm

Dowex 50wx8-100：1 公克

水：酯(莫耳比) = 55.56:1

4-3 改變酯與水之比例

為了探討酯濃度對反應物之影響，我們做了以下的實驗，分別在不同的莫耳比下的轉化率與產率。圖 4-13~4-15 為在同樣的溫度、觸媒量，和不同的水與醋酸丙烯酯的比例下之反應結果。能觀察到由水酯莫耳比 55.6:1 時，轉化率和丙烯醇產率為最高，慢慢增加醋酸丙烯酯的量，會使轉化率和丙烯醇產率漸漸下降。當水酯莫耳比為 5:1 時轉化率和丙烯醇產率下降許多，因此能推測當水酯莫耳比變小時，因為醋酸丙烯酯的量多，反應不完，或是觸媒量太少催化不了大量之反應物。由此可得知此水解反應之水與醋酸丙烯酯的比例，影響了轉化率及產率，在水酯莫耳比 55.6:1 之下，會有較佳的轉化率與產率。

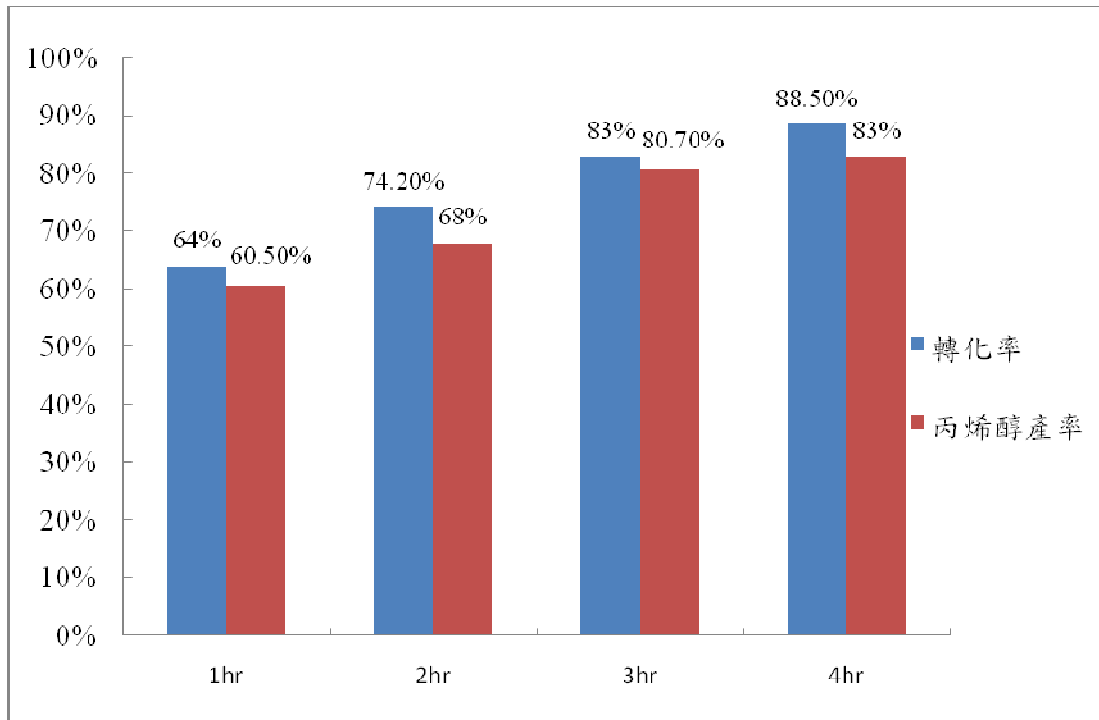


圖 4-13 水酯莫耳比=55.6:1、溫度 90°C

實驗條件

反應時間： 1-4 小時

溫度：90°C

醋酸丙烯酸酯：4 克 水：40 毫升

轉速：500rpm

Dowex 50wx8-100：1 公克

水:酯(莫耳比) = 55.6:1

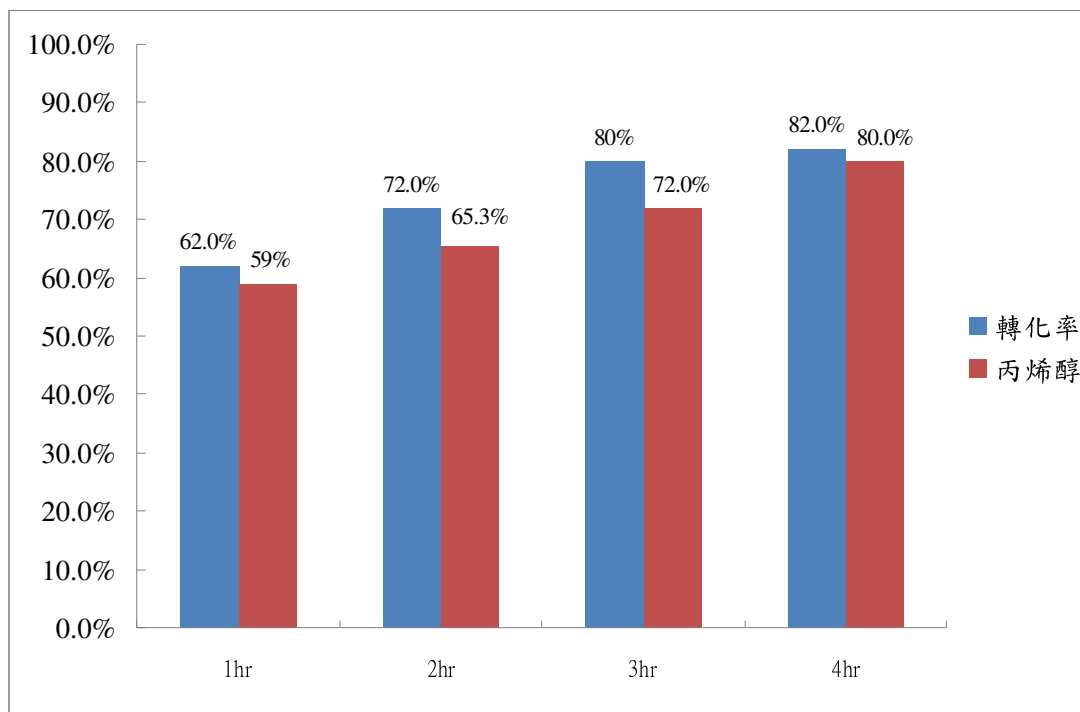


圖 4-14 水酯莫耳比=18.5:1、溫度 90°C

實驗條件

反應時間： 1-4 小時

溫度：90

°C

醋酸丙烯酯：12 克水：40 毫升

轉速：500rpm

Dowex 50wx8-100：1 公克

水：酯(莫耳比) = 18.5:1

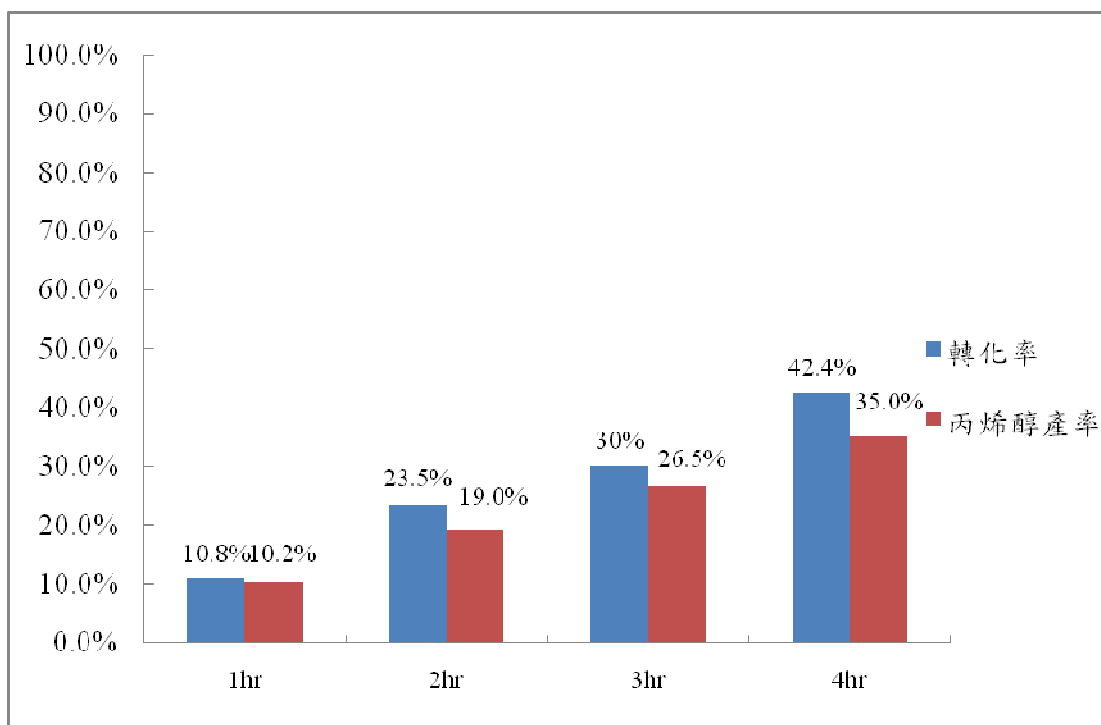


圖 4-15 水酯莫耳比=5:1、溫度 90°C

實驗條件

反應時間： 1-4 小時

溫度：90°C

醋酸丙烯酸酯:27.5 克 水:25 毫升

轉速:500rpm

Dowex 50wx8-100：1 公克

水:酯(莫耳比) = 5:1

4-4 以填充床反應器(PBR)反應之結果

本章節是以顆粒狀 Dowex 50wx8-100 當水解醋酸丙烯酯之觸媒填充在連續式反應器上來催化醋酸丙烯酯之水解反應，進料以由下往上之方式用 mini pump 把反應物打進去，用意是要確保反應物能確實的經由觸媒通過。在進料我們加入丙酮當溶劑，使水和醋酸丙烯酯互溶為一相，嘗試不一樣反應條件來探討其轉化率及產率。而使用氮氣加壓，是因為溶劑丙酮容易揮發，所以利用增加壓力的方法來避免丙酮揮發。分別在不同的溫度下，和不同的水酯莫耳比及改變觸媒重量，在填充床反應器上做研究。

4-4-1 水酯比 55.6:1 之填充床反應器之結果

圖 4-16 與 4-17 分別是在水酯莫耳比 55.6:1，固定觸媒與壓力下，各別以不同溫度 80°C、90°C 下來水解醋酸丙烯酯，在反應四小時後開始取樣每隔一個兩個小時取樣一次，然後利用做氣相層儀做分析。在四小時與六小時的分析結果發現轉化率與產率上升幅度很小，此反應可能已經達到穩定狀態，在溫度 80°C 下醋酸丙烯酯轉化率大概在 70~73%，丙烯醇產率則是 64~68%，提高溫度至 90°C、100°C 反應後發現轉化率皆可以達到 85% 以上，顯示隨著溫度的上升，醋酸丙烯酯轉化率和丙烯醇產率提高，此跟 Batch 反應的結果相像。

圖 4-18 在溫度 100°C 下反應，其轉化率與 90°C 的比較，只有些微的上升，可能是因為 Dowex 50wx8-100 離子交換樹脂在 100°C 或 100°C 以上催化的效果會沒有明顯的高出很多，所以在填充床反應器反應的操作溫度應選擇 90°C，較為適當。

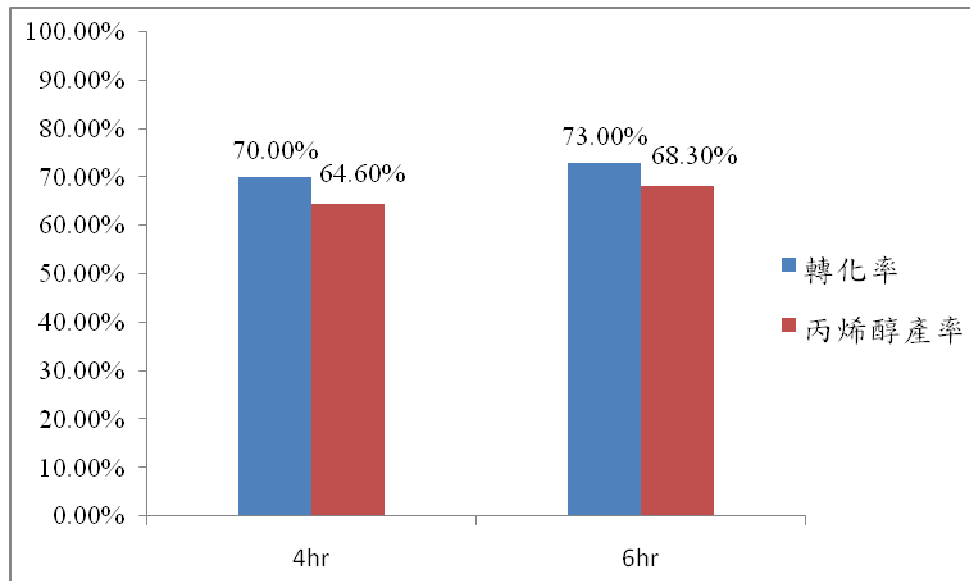


圖 4-16 20psi 下水酯莫耳比=55.6:1;溫度 80°C 在不同時間取樣分析之
結果

實驗條件

取樣時間： 4、6 小時

溫度：80°C

Dowex 50wx8-100: 10 公克

水:酯(莫耳比) = 55.6:1

壓力:20 psi

流量:12ml/hr

進料：80ml 水 + 8.01g 醋酸丙烯酯 + 70ml 丙酮

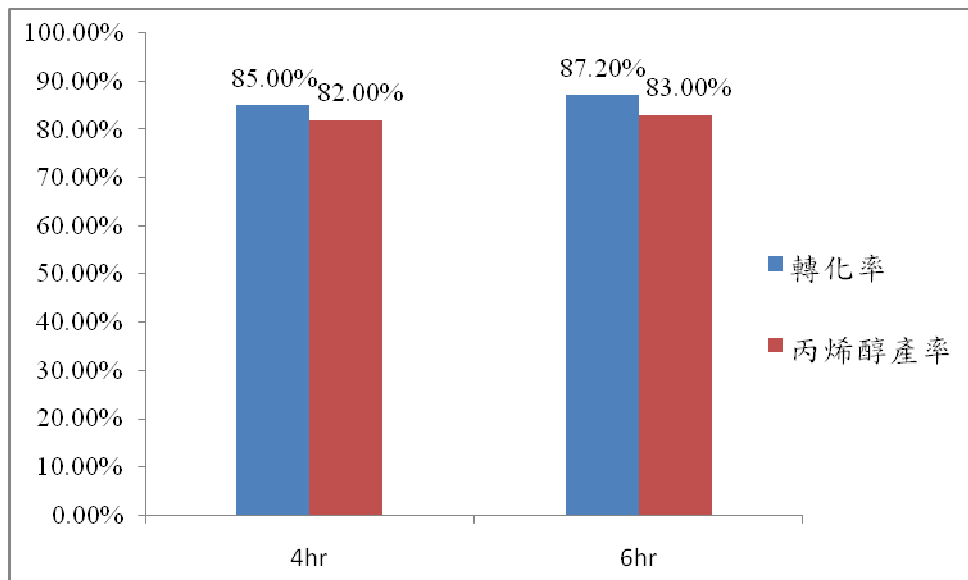


圖 4-17 20psi 下水酯莫耳比=55.6:1；溫度 90°C 在不同時間取樣分析之

結果

實驗條件

取樣時間： 4、6 小時

溫度：90°C

Dowex 50wx8-100：10 公克

水:酯(莫耳比) = 55.6:1

壓力:20 psi

流量:12ml/hr

進料：80ml 水 + 8.019g 醋酸丙烯酯 + 70ml 丙酮

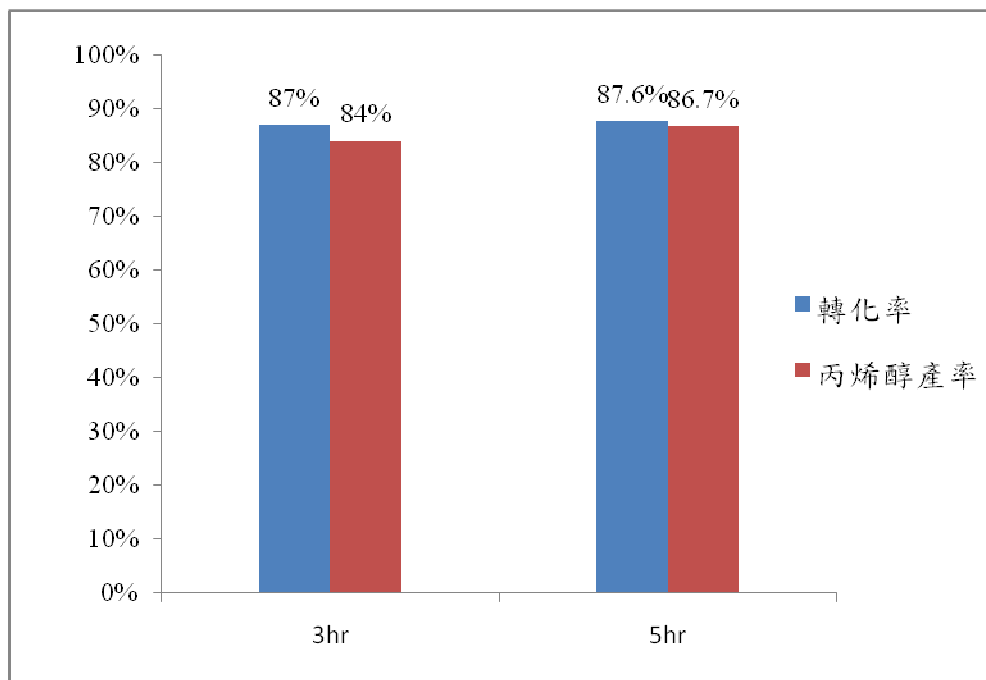


圖 4-18 20psi 下水酯莫耳比=55.6:1；溫度 100°C 在不同時間取樣分析
之結果

實驗條件

取樣時間： 3、5 小時

溫度：100°C

Dowex 50wx8-100:10 公克

水:酯(莫耳比) = 55.6:1

壓力:20 psi

流量:13ml/hr

進料: 80ml 水 + 8.0g 醋酸丙烯酯 + 70ml 丙酮

4-4-2 水酯比 55.6:1 增加觸媒量之填充床反應器之結果

圖 4-19 在溫度 90°C、水酯莫耳比 55.6:1、壓力 20psi、將填充觸媒的量增加為 Dowex 50wx8-100 :20g，反應後取樣分析，轉化率為 88.5%~87%，產率為 88%~88.3%，與圖 4-17 在 Dowex 50wx8-100 :10g 下反應比較顯示觸媒的量增加，對於醋酸丙烯酯水解沒有大幅度的效果。

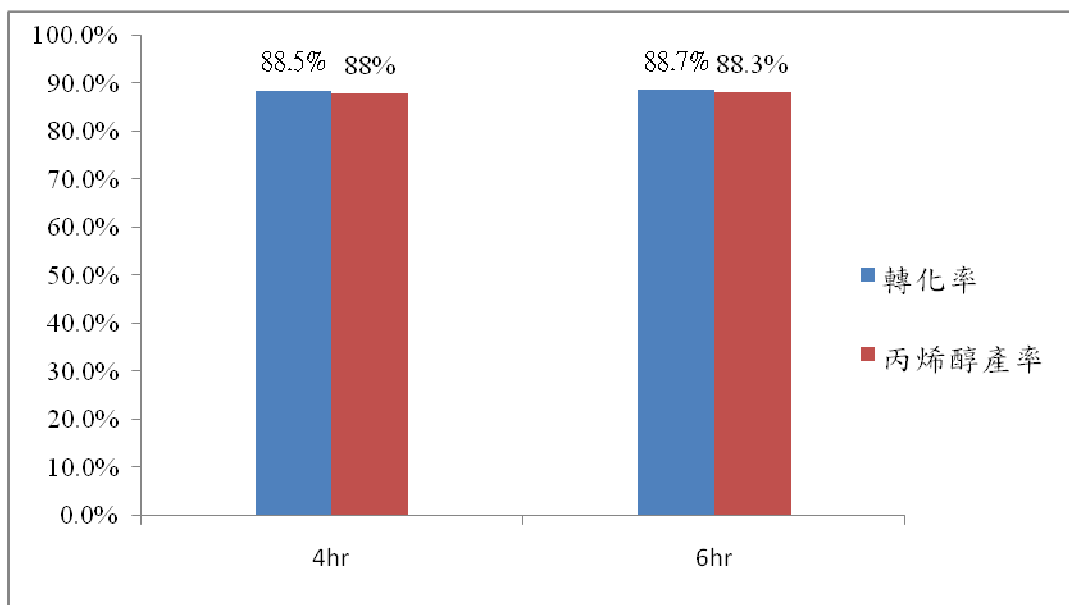


圖 4-19 20psi 下水酯莫耳比=55.6:1；溫度 90°C 觸媒量增加之結果

實驗條件

取樣時間： 4、6 小時

溫度：90°C

Dowex 50wx8-100:20 公克

水:酯(莫耳比) = 55.6:1

壓力:20 psi

流量:13ml/hr

進料：80ml 水 + 8.0g 醋酸丙烯酯 + 70ml 丙酮

4-4-3 水酯比 18.5:1 之填充床反應器之結果

圖 4-20 是在溫度 90°C、水酯莫耳比 18.5:1、觸媒使用量 Dowex 50wx8-100 : 10g 、壓力 20psi，在不同時間分別取樣分析。

將同樣條件下，不同莫耳比之結果相比較(圖 4-20 與圖 4-16 比較)，在莫耳比 55.6:1 時六小時轉化率為 87.2%，產率為 83%，當莫耳比 18.5:1 時六小時轉化率為 74%，產率為 73%，能得知當莫耳比下降時，醋酸丙烯酯的量是增加，此時轉化率與產率皆是慢慢往下降，此跟在 Batch 反應的結果相像。

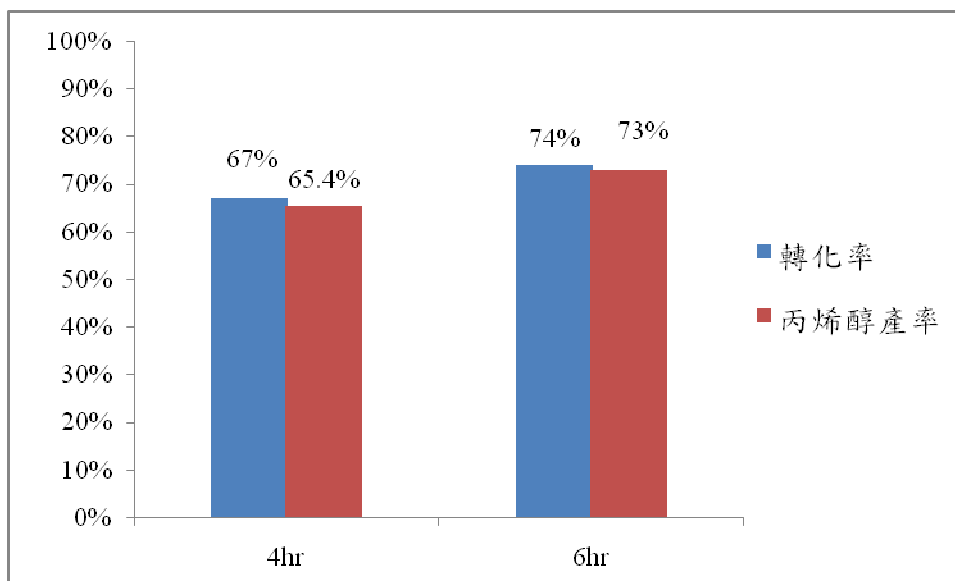


圖 4-20 20psi 下水酯莫耳比=18.5:1；溫度 90°C 在不同時間取樣分析之結果

實驗條件

取樣時間： 4、6 小時

溫度：90°C

Dowex 50wx8-100: 10 公克

水:酯(莫耳比) = 18.5:1

壓力:20 psi

流量:14ml/hr

進料：80ml 水 + 24.15g 醋酸丙烯酯 + 120ml 丙酮

4-4-4 水酯比 18.5:1 增加觸媒量之填充床反應器之結果

圖 4-21 在溫度 90°C 下反應，將填充觸媒的量增加為 Dowex 50wx8-100 : 20g，反應後取樣分析，轉化率為 73%~76.8%，產率為 68.7%~75%，與圖 4-20 在 Dowex 50wx8-100 : 10g 下反應比較顯示，當觸媒量增加 10g，轉化率與產率提高約 3~5%，得知在莫耳比 18.5:1 中使用較多的觸媒加入反應，並沒有太大的效果。

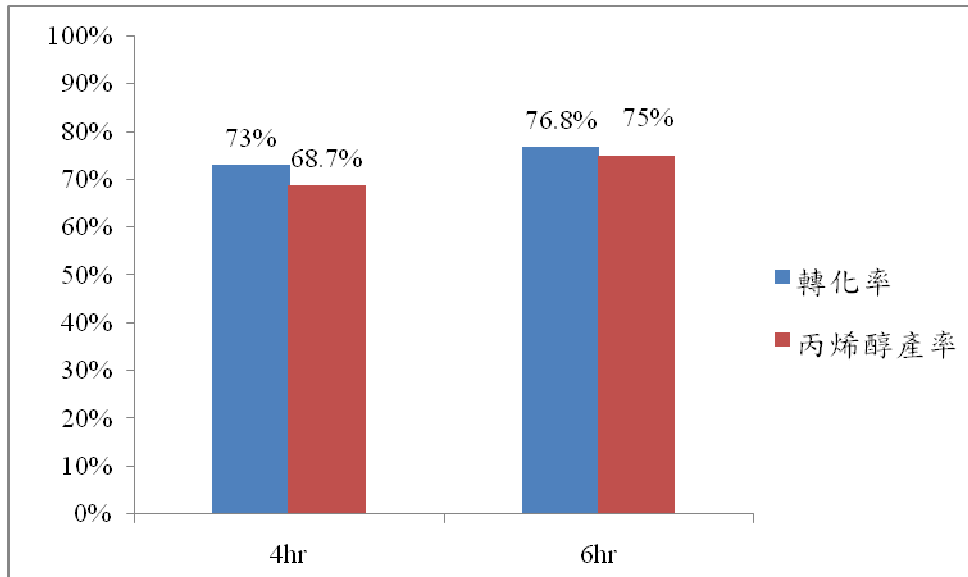


圖 4-21 20psi 下水酯莫耳比=18.5:1；溫度 90°C，增加觸媒量之結果

實驗條件

取樣時間： 4、6 小時

溫度：90°C

Dowex 50wx8-100:20 公克

水:酯(莫耳比) = 18.5:1

壓力:20 psi

流量:14ml/hr

進料：80ml 水 + 24.05g 醋酸丙烯酸酯 + 120ml 丙酮

4-4-5 水酯比 5:1 增加觸媒量之填充床反應器之結果

圖 4-22 是在溫度 90°C、水酯莫耳比 5:1、觸媒使用量 Dowex 50wx8-100 : 10g、壓力 20psi，在不同時間分別取樣分析。

將同樣條件下，不同莫耳比之結果相比較(圖 4-18 與 4-20)，在莫耳比 5:1 時六小時轉化率為 64%，產率為 62%，較其他兩個比例之轉化率與產率要來的低，原因可能是因為當為當莫耳比下降時，此時轉化率與產率皆是往下降，此跟在 Batch 反應的結果相像。

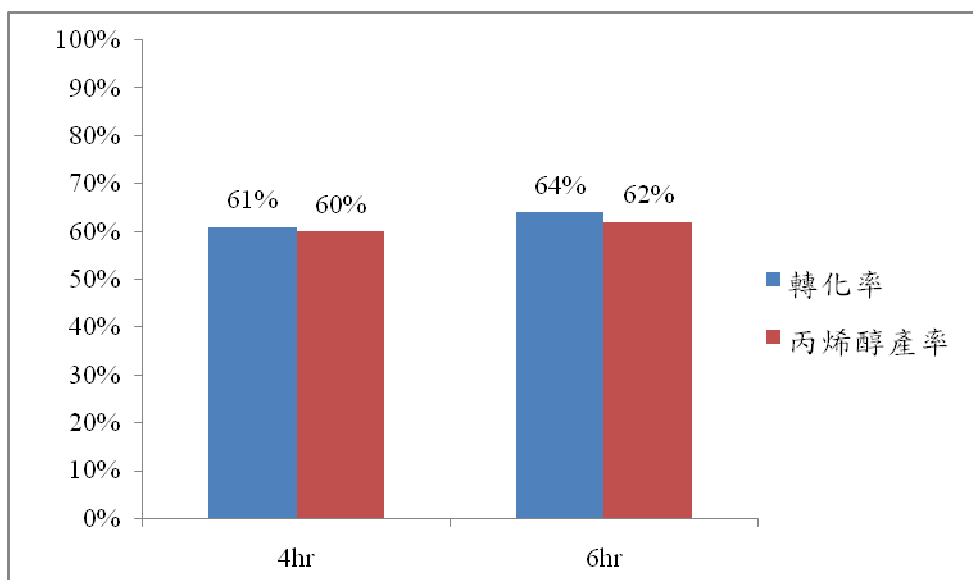


圖 4-22 20psi 下水酯莫耳比=5:1；溫度 90°C 在不同時間取樣分析之
結果

實驗條件

取樣時間： 4、6 小時

溫度：90°C

Dowex 50wx8-100：10 公克

水:酯(莫耳比) = 5:1

壓力:20 psi

流量:14ml/hr

進料：25ml 水 + 27.49g 醋酸丙烯酯 + 100ml 丙酮

4-4-6 水酯比 5:1 增加觸媒量之填充床反應器之結果

圖 4-23 在溫度 90°C 下反應，將填充觸媒的量增加為 Dowex 50wx8-100 : 20g，反應後取樣分析，轉化率為 67%~68%，產率為 64%~66%，與圖 4-22 在 Dowex 50wx8-100 : 10g 下反應比較顯示，當觸媒量增加 10g，轉化率與產率提高約 2%~3%，得知在莫耳比 5:1 中使用較多的觸媒加入反應，並沒有太大的效果。

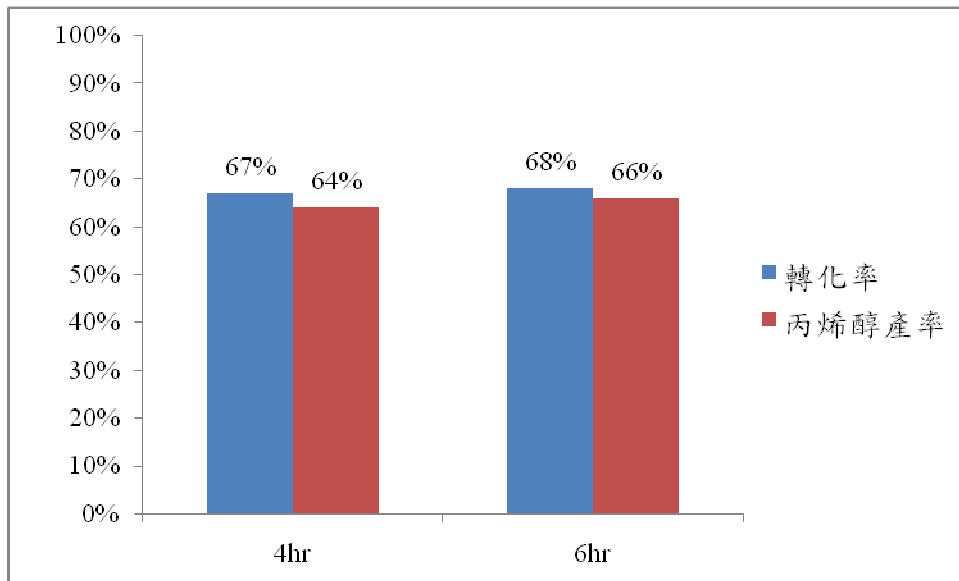


圖 4-23 20psi 下水酯莫耳比=5:1；溫度 90°C，增加觸媒量之結果

實驗條件

取樣時間： 4、6 小時

溫度：90°C

Dowex 50wx8-100：20 公克

水:酯(莫耳比) = 5:1

壓力:20 psi

流量:14ml/hr

進料：25ml 水 + 27.56g 醋酸丙烯酸酯 + 100ml 丙酮

4-5 觸媒之轉化頻率(turnover frequency)之結果

我們將根據觸媒之轉化頻率公式，計算出在不同種水與醋酸丙烯酯之莫耳比的單位觸媒所生成的丙烯醇的量，能用來探討在何種比例之下觸媒發揮的最大效率。表 4-3 分別是在不同的莫耳比之下的轉化率、產率與觸媒之轉化頻率。顯示當水與醋酸丙烯酯莫耳比為 5:1 時，轉化率為 42.4%、產率為 35%與 TOF 為 0.0242 mole/(g)(hr)，雖然在莫耳比 5:1 時，轉化率與產率是比較低，但是有較高之 TOF。

觸媒之轉化頻率(turnover frequency)可由下面的公式計算：

$$\text{turnover frequency} = \frac{\text{(丙烯醇莫耳數)}}{\text{(觸媒使用量(g)) (反應時間(小時))}}$$

表 4-3 (水/酯)莫耳比的轉化率、產率與 TOF 之數據

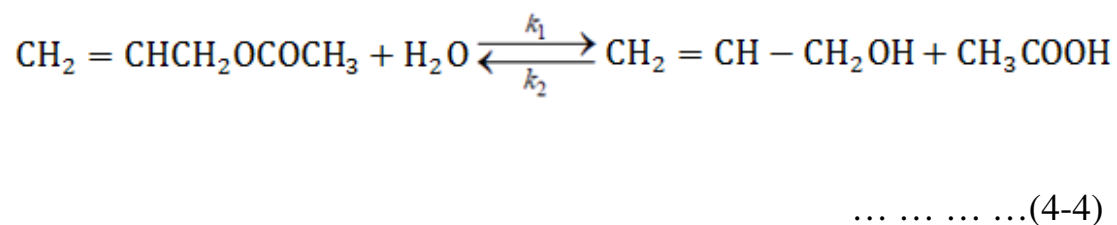
莫耳比	55.6:1	18.5:1	5:1
轉化率	88.5%	82%	42.4%

產率	83%	80%	35%
TOF(mole/g · hr)	8.27*10 ⁻³	0.0239	0.0242

反應條件：溫度 90°C、4 小時、1g 觸媒

4-6 平衡轉化率及反應速率方程式

由於觸媒催化醋酸丙烯酯之水解反應(反應式如 4-4 所示)生成丙烯醇，在本節中敘述平衡轉化率及反應速率方程式之探討。



此水解反應速率式為可逆反應，且水解反應速率方程式如(4-5)所示:

$$-r_A = 0.0152 \left[C_A C_B - \frac{C_C C_D}{0.4273} \right]$$

... ..(4-5)

式中， k_1 表示正向反應速率常數； C_A 表示醋酸丙烯酯之莫耳濃度； C_B 表示水之莫耳濃度； k_2 表示逆向反應速率常數； C_C 表示丙烯醇之莫耳濃度； C_D 表示醋酸之莫耳濃度； K 為平衡常數。

達平衡時，反應速率 $-r_A = 0$

$$\therefore K = \frac{C_{Ce} C_{De}}{C_{Ae} C_{Be}} = \frac{k_1}{k_2} \dots \dots \dots (4-6)$$

平衡常數(K)被定義成正向反應速率常數除以逆向反應速率常數，經實驗(如表 4-4 與圖 4-24)得知在 90°C 時之平衡轉化率與 k_1 、 k_2 ，圖 4-24 可看出平衡轉化率約在 74%，丙烯醇平衡產率為 69%，此時可計算出平衡常數(K) = 0.4273 與 $k_1 = 0.0152$ (l/mole·hr)、 $k_2 = 0.03557$ (l/mole·hr)。

反應速率式為：

$$-r_A = 0.0152 \left[C_A C_B - \frac{C_C C_D}{0.4273} \right] \dots \dots \dots (4-7)$$

表 4-4 水酯莫耳比 5:1、轉化率、產率與個別莫耳濃度

溫度(°C)	時間(hr)	A	B	C	D	轉化率(%)	丙烯醇	醋酸
		水濃度(M)	酯濃度(M)	丙烯醇(M)	醋酸(M)		產率(%)	產率(%)
90	0	26.455	5.232	0	0.000	0	0	0
90	1	25.89	4.6669	0.55459	0.53366	10.8	10.6	10.2
90	2	25.2254	4.00248	0.99408	0.83712	23.5	19	16
90	4	24.2366	3.01	1.98816	1.90444	42.4	38	36.4
90	6	23.5146	2.2916	2.7834	2.72064	56.2	53.2	52
90	8	22.6879	1.4646	3.4524	3.29553	66	66	63
90	16	22.58332	1.36032	3.61008	3.63624	74	69	69.5

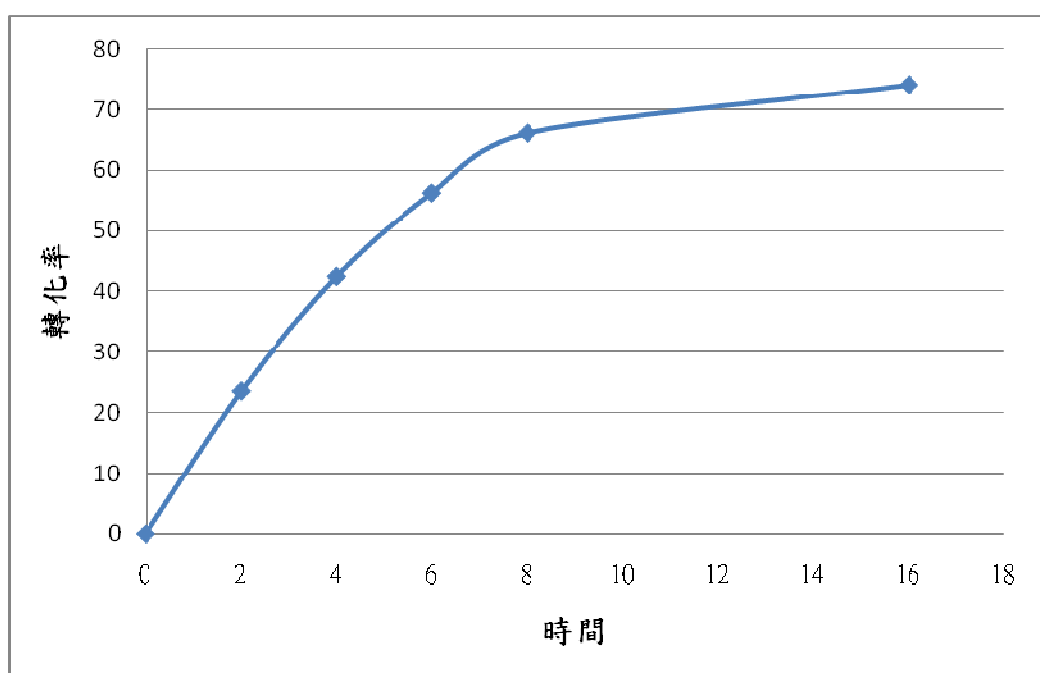


圖 4-24 轉化率對時間做圖

實驗條件

反應時間： 1-16 小時

溫度：90°C

醋酸丙烯酯：27.5 克 水：25 毫升

轉速：500rpm

利用求出之平衡轉化率(K) = 0.4273 與 $k_1 = 0.0152$ (1/mole · hr)、 $k_2 = 0.03557$ (1/mole · hr)，代入式(4-8)求出轉化率與實驗值做比較，如圖 4-25 所示。式中 X 表示醋酸丙烯酯轉化率； C_{A0} 為醋酸丙烯酯之初始濃度； C_{B0} 為水之初始濃度； k_1 表示正向反應速率常數；

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 \left[(1-X)(C_{B0} - C_{A0}X) - \frac{C_{A0}X^2}{K} \right] \dots\dots\dots(4-8)$$

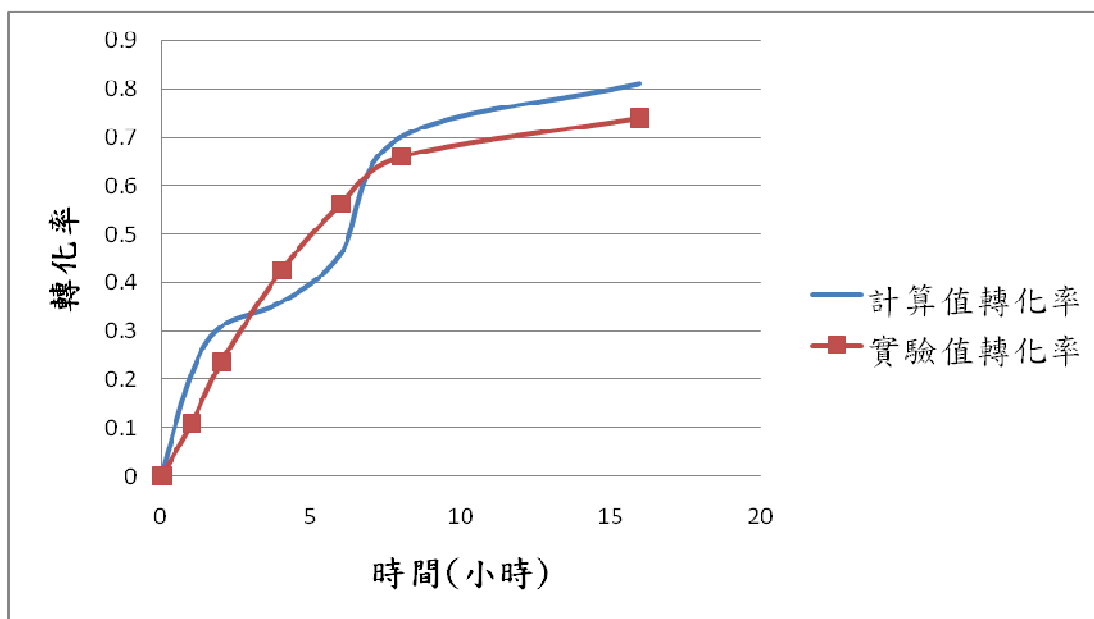


圖 4-25 計算值轉化率與實驗值轉化率比較之結果

第五章 結論與建議

5-1 結論

本研究是利用觸媒催化醋酸丙烯酯水解反應來生成丙烯醇，尋求最佳之反應活性的觸媒及最佳反應操作條件。

反應條件主要分成以下幾個部分來進行討論：

1. 觸媒篩選

實驗結果顯示，在醋酸丙烯酯水解反應中，發現離子交換樹脂 Dowex 50wx8-100 在此水解反應中，具有不錯之催化反應活性，有較佳之反應結果，能得知此反應需要具強酸的陽性離子交換樹脂。

2. 溫度的影響

由實驗結果發現醋酸丙烯酯水解反應對於溫度具有相當高之敏感性，溫度越高，反應速率越快；而溫度太低，反應速率非常慢，效果不佳，對於 Dowex 50wx8-100 觸媒，90°C 的反應溫度是較佳的操作條件，太高溫會造成 Dowex 50wx8-100 觸媒效果會較差。

3. 改變反應物與水之比例

利用 Dowex 50wx8-100 觸媒催化醋酸丙烯酯之水解反應，發現當水與醋酸丙烯酯之莫耳比為 55.6:1 時，在 Batch 和填充床反應器(PBR) 皆有較高的轉化率與產率。

4. 增加觸媒重量

在填充床反應器(PBR)中，將觸媒 Dowex 50wx8-100 之量加倍

時，轉化率與產率，大約提高 3~5%。

5. 觸媒之轉化頻率(turnover frequency)之結果

在莫耳比 5:1 時，觸媒之轉化頻率之值為較高，但是在轉化率與產率為較偏低，也是未來研究的方向。

6. 反應速率方程式為:

$$-r_A = 0.0152 \left[C_A C_B - \frac{C_C C_D}{0.4273} \right]$$

5-2 建議

1.本研究之實驗都是利用商用觸媒，進行醋酸丙烯酯之水解反應，我們發現當以 Dowex 50wx8-100 為觸媒時，具有不錯之反應結果，往後可以嘗試其他非商用觸媒看是否能得更好之結果。

2. 在水與醋酸丙烯酯之莫耳比例上面，當莫耳比較小時，轉化率與產率偏低，但是觸媒轉化頻率卻為較高的，在莫耳比例上面，還能再繼續嘗試以不同之水酯莫耳比來探討。

第六章 參考文獻

- [1] 王堯展，東海大學化學工程研究所論文，“丙烯醇環氧化成環氧丙醇之觸媒研究”，2000。
- [2] 劉志慶，國立中央大學化學工程研究所論文，“醋酸戊酯之相轉移催化水解以合成正戊醇之研究”，2001。
- [3] 陳仕舉，國立中央大學化學工程研究所論文，“醋酸丙烯酯之

液-固相轉移催化合成及其水解研究” 2010。

[4] 湯朝洲，國立中央大學化學工程研究所論文，“丙烯基氯之相轉移催化醋酸根取代反應以合成醋酸丙烯酯之研究” 1994。

[5] 黃煌洲，朝陽科技大學環境工程與管理系研究所論文，“以離子交換樹脂法回收導線架氰系水洗廢水之研究” 2004。

[6] 洪志堅，東海大學化學工程研究所論文，“丙烯醇加氫醛化觸媒改進之研究”，2010。

[7] 李智傑，國立成功大學化學工程研究所論文，“觸媒在生質柴油製成之研究”，2008。

[8] 林哲緯，國立台灣科技大學化學工程研究所論文，“丙烯酸乙酯非均相觸媒之合成反應動力行為研究”，2006。

[9] 大連化學工業網站，“產品介紹”，
<http://www.dcc.com.tw/chinese/index.asp>。

[10] Saha, B.; Chopade, S. P.; Mahajani, S. M. Recovery of Dilute Acetic Acid through Esterification in a Reactive Distillation Column. *Catal. Today*, 60, 147, (2000).

[11] Sami H. Ali* and Sabiha Q. Merchant. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 2519–2532, (2009).

[12] *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society, inc., Vol.76,4150-4999(1975).

[13] Leakovic S., Mijatovic I., Cerjan-Stefanovic S. and Hodiz E., “Nitrogen Removal from Fertilizer Wastewater by Ion Exchange” , *Water Research*, Vol.34, No.1, 185~190(2000).

[14] Wisniewski J. and Suder S., “Water Recovery form Etching Effluents for the Purpose of Rinsing Stainless Steel” , *Desalination*, Vol.101, No.3,245~253(1995).