

東海大學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

乳酸乙酯和甘油氫化觸媒之研究

Catalyst studies for the hydrogenation of ethyl lactate and  
glycerol

研究生:施信宏 撰

中華民國一百零一年七月

# 碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程研究所 施信宏 君所提供之論文

乳酸乙酯和甘油氫化觸媒之研究

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程與材料工程研究所所長

指導教授：李國禎

日期：101年7月26日

(註：本頁可依個人意願是否貼附，可自行繕打後，列印出給指導老師、系主任簽名)

# 碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程與材料工程研究所 施信宏 君所提供之論文

乳酸乙酯和甘油氫化觸媒之研究

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

王 凱  
吳 榮 宗  
\_\_\_\_\_

李 國 碩  
\_\_\_\_\_

指導教授：李 國 碩

中華民國 101 年 7 月 26 日

## 摘要

1,2-丙二醇(1,2-propanediol)是一種重要的化工原料，用於製造不飽和聚酯樹脂，廣泛用於醫藥、化粧品、抗凍劑、食品、洗滌劑、增塑劑等方面。

本論文分成三部分，第一部份使用 Ru/C 觸媒在批式反應器中催化乳酸乙酯之氫化；第二部分使用銅鉻觸媒在固定床反應器中催化乳酸乙酯之氫化；第三部分使用銅鉻觸媒、銅鋅觸媒、Cu/SiO<sub>2</sub> 觸媒在批式反應器中催化甘油之氫化，生成之產物均為 1,2-丙二醇，並改變反應條件以找出最佳的 1,2 丙二醇生產條件，由實驗結果發現溫度與壓力的改變，是影響 1,2 丙二醇產率的主要原因，在過低的溫度與壓力下，產物之產率低。過高的溫度及壓力下易生成副產物丙醇及異丙醇，在適當的溫度和壓力下，才有最好的 1,2-丙二醇產率，乳酸乙酯在固定床反應中使用銅鉻觸媒進行氫化反應，1,2-丙二醇最高產率可達 93.45%；甘油在批式反應中使用銅鉻觸媒進行氫化反應，1,2-丙二醇最高產率可達 97.37%。

本研究之 Ru/C 觸媒、銅鉻觸媒、銅鋅觸媒、Cu/SiO<sub>2</sub> 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)、熱重分析儀(TGA)分析，以探討觸媒之特性和其催化性能之關聯性。

## Abstract

1,2-propanediol(PDO) is an important raw material in the chemical industry. It can be used to produce unsaturated polyester resins. It is also widely used in medicine, cosmetics, anti-freezer, foodstuffs, detergent, and plasticizer.

This thesis contains the following three parts: (1) the use of Ru/C for catalyzing the hydrogenation of ethyl lactate in a batch reactor; (2) the use of copper-chromium catalyst for hydrogenation of ethyl lactate in a packed bed reactor; (3) the use of copper-chromium catalyst, copper-zinc catalyst, and Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts for catalyzing glycerol hydrogenation in a batch reactor. The major product of all the three parts is 1,2-propanediol, and the optimum reaction conditions were investigated experimentally for 1,2-propanediol production. The results show that temperature and pressure are the main factors affecting the 1,2-propanediol yield. The conversion was low at low temperature and pressure, the yields of by-products (n-propyl alcohol and isopropanol) were high at high temperature and pressure. The best yield of 1,2-propanediol was obtained at an optimum temperature and pressure. The maximum PDO yield was 93.45% for ethyl lactate hydrogenation in a packed bed reactor using a copper-chromium catalyst. The maximum PDO yield was 97.37% for glycerol hydrogenation in a batch reactor using a copper-chromium catalyst.

The Ru/C catalyst, copper chromite, copper-zinc catalyst, and Cu/SiO<sub>2</sub> were characterized with FE-SEM, EDS, BET, and TGA.

## 誌謝

在鍵盤上敲出這本論文的第一個字開始，我就期待著寫誌謝這天的到來。感謝李國禎老師兩年來的辛苦指導，讓我在挫折中成長，適時的在關鍵處給我提點及意見，讓我的實驗順利完成，在此要祝福老師身體健康。

感謝蔡龍德同學、王俊岳同學、陳冠文同學、劉佳霖同學、伍昭勳學弟、王獻漳學弟，總是在實驗室製造歡樂的氣氛，大家一起玩遊戲一起做實驗，讓我能一個快樂的環境中學習；感謝李昕蕙，總是在大家忙得不可開交的時候，頂著大太陽幫大家送午餐、晚餐，讓實驗室的同學們有充裕的時間用在實驗上。

最後更感謝我的爸媽，在求學的路途上給予我精神以及經濟上的支持，讓我在生活上無憂無慮，讓我可以全心全力專注在課業上，能夠完成此論文你們是我最大的推手。

# 目錄

<b>第一章</b>	<b>緒論</b> .....	<b>1</b>
1.1.	丙二醇(PG)簡介: .....	1
1.2.	丙二醇國際市場供需情況.....	3
1.3.	研究動機.....	4
<b>第二章</b>	<b>文獻回顧</b> .....	<b>6</b>
2.1	1,2-丙二醇製程 .....	6
2.2	乳酸乙酯加氫法及甘油加氫法簡介.....	9
2.2.1	乳酸乙酯加氫法簡介.....	9
2.2.2	甘油加氫法簡介.....	11
2.3	乳酸乙酯及甘油簡介.....	12
2.3.1	乳酸乙酯簡介.....	12
2.3.2	甘油簡介.....	13
2.4	觸媒原理.....	14
2.4.1	擔體效應.....	15
2.4.2	觸媒之合成方法.....	16
2.5	煅燒與還原程序.....	18
2.5.1	煅燒程序.....	18
2.5.2	還原程序.....	19
2.6	銅鉻觸媒簡介.....	20
<b>第三章</b>	<b>實驗系統</b> .....	<b>22</b>
3.1	觸媒種類.....	22
3.1.1	Ru/C 觸媒 .....	22
3.1.2	Cu/SiO <sub>2</sub> 觸媒.....	22
3.1.3	銅鉻觸媒.....	23

3.2 氫化反應.....	24
3.2.1 乳酸乙酯加氫批式反應.....	24
3.2.2 乳酸乙酯加氫固定床反應.....	26
3.2.3 甘油加氫批式反應.....	30
3.3 觸媒製備.....	32
3.4 物質性質.....	33
3.5 定量分析.....	36
3.5.1 氣相層析分析法.....	36
3.5.2 定性分析.....	38
3.5.3 定量分析(內部標準品法).....	40
3.6 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) .....	45
3.7 能量散佈分析儀 (EDS) .....	46
3.8 表面積與孔洞分析實驗 (BET) .....	48
3.8.1 BET 表面積之測定原理 .....	48
3.8.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗 .....	49
3.9 熱重分析儀原理.....	50
3.10 實驗藥品與儀器.....	51
<b>第四章 實驗結果與討論.....</b>	<b>54</b>
4-1 反應溫度對乳酸乙酯加氫反應之影響 .....	56
4-2 反應時間對乳酸乙酯加氫反應之影響 .....	59
4-3 氣體壓力對乳酸乙酯加氫反應之影響 .....	61
4-4 反應液濃度對乳酸乙酯加氫反應之影響 .....	63
4-5 溫度在固定床反應中對乳酸乙酯加氫反應之影響 .....	65
4-6 固定床反應中進料流量對乳酸乙酯加氫反應之影響 .....	68
4-7 固定床反應中進料方向改變對加氫反應之影響 .....	74



4-8 固定床反應中觸媒量對乳酸乙酯加氫反應之影響 .....	76
4-9 固定床反應中壓力對乳酸乙酯加氫反應之影響 .....	80
4-10 固定床反應中觸媒顆粒大小對乳酸乙酯加氫反應影響 .....	84
4-11 固定床反應中石英砂對乳酸乙酯加氫反應之影響 .....	87
4-12 觸媒種類對於甘油加氫反應之影響 .....	89
4-13 觸媒還原溫度對甘油加氫反應之影響 .....	91
4-14 溫度對甘油加氫反應之影響 .....	94
4.15 觸媒特性分析 .....	97
4.15.1 Ru/C 觸媒 .....	98
4.15.2 銅鉻觸媒 .....	102
4.15.3 Cu/SiO <sub>2</sub> 觸媒 .....	119
4.15.4 CuO-Ce/SiO <sub>2</sub> 觸媒 .....	126
4.15.5 銅鋅觸媒 .....	128
<b>第五章 結論與建議 .....</b>	<b>130</b>
5-1 結論 .....	130
5-2 建議 .....	133
<b>第六章 參考文獻 .....</b>	<b>134</b>

## 圖目錄

圖 1-1	1,2-丙二醇主要用途分佈	2
圖 2-1	利用碳酸丙烯酯進行碳酸二甲酯(DMC)/丙二醇生產法。	8
圖 2-2	碳酸二甲酯/丙二醇生產法流程圖。	8
圖 2-3	乳酸乙酯氫化反應形成 1,2-丙二醇。	10
圖 2-4	甘油經氫化反應形成 1,2-丙二醇。	11
圖 2-5	乳酸乙酯分子結構式。	12
圖 2-6	甘油分子結構式。	13
圖 3-1	高溫爐煅燒還原系統。	23
圖 3-2	批式反應裝置圖。	25
圖 3-3	固定床連續式反應裝置圖(進料由上往下流動)。	28
圖 3-4	固定床連續式反應裝置圖(進料由下往上流動)。	29
圖 3-5	批式反應裝置圖。	31
圖 3-6	氣相層析儀滯留時間圖(乳酸乙酯氫化)。	38
圖 3-7	氣相層析儀滯留時間圖(甘油氫化)。	39
圖 3-8	1,2-丙二醇之標準曲線(GC-2014)。	41
圖 3-9	乙醇之標準曲線(GC-2014)。	41
圖 3-10	1,2-丙二醇之標準曲線(GC-2014)。	42
圖 3-11	乙醇之標準曲線(GC-2014)。	42
圖 3-12	丙醇之標準曲線(GC-2014)。	43
圖 3-13	異丙醇之標準曲線(GC-2014)。	43
圖 3-14	1,2-丙二醇之標準曲線(GC-17A)。	44
圖 4-1	溫度對於 1,2-丙二醇產率之影響。	58
圖 4-2	反應時間對於 1,2-丙二醇產率之影響。	60
圖 4-3	反應時間對於乳酸產率之影響。	60

圖 4-4	壓力對於 1,2-丙二醇產率之影響。	62
圖 4-5	壓力對於乳酸產率之影響。	62
圖 4-6	濃度對於 1,2-丙二醇產率之影響。	64
圖 4-7	濃度對於 1,2-丙二醇產率之影響。	64
圖 4-8	溫度對於 1,2-丙二醇產率之影響。※(進料流速 2.33ml/hr)	67
圖 4-9	溫度對於副產物產率之影響。※(進料流速 2.33ml/hr)	67
圖 4-10	進料流量對於乳酸乙酯轉化率之影響。	69
圖 4-11	進料流量對於 1,2-丙二醇產率之影響。	69
圖 4-12	進料流量對於乳酸乙酯轉化率之影響。	72
圖 4-13	進料流量對於丙二醇產率之影響。	72
圖 4-14	進料流量對於副產物(正丙醇加異丙醇)產率之影響(400Psi)。	73
圖 4-15	進料流量對於副產物(正丙醇加異丙醇)產率之影響(800Psi)。	73
圖 4-16	進料流量以及進料方向對於 1,2-丙二醇產率之影響。	75
圖 4-17	觸媒量對於乳酸乙酯轉化率之影響。	78
圖 4-18	觸媒量對於 1,2-丙二醇產率之影響。	78
圖 4-19	觸媒量對於副產物(正丙醇加異丙醇)產率之影響。	79
圖 4-20	壓力不同對於乳酸乙酯轉化率之影響。	82
圖 4-21	壓力不同對於 1,2-丙二醇產率之影響。	82
圖 4-22	壓力不同對於副產物產率之影響。	83
圖 4-23	粒徑大小對於加氫反應轉化率之影響。	85
圖 4-24	粒徑大小對於加氫反應產率之影響。	86
圖 4-25	粒徑大小對於加氫反應副產物產率之影響。	86
圖 4-26	石英砂對於加氫反應乳酸乙酯轉化率之影響。	88
圖 4-27	石英砂對於加氫反應產物產率之影響。	88
圖 4-28	觸媒種類對於 1,2 丙二醇產率之影響。	90

圖 4-29	觸媒還原溫度對於 1,2 丙二醇產率之影響。	92
圖 4-30	觸媒還原溫度對於 1,2 丙二醇產率之影響。	92
圖 4-31	觸媒還原溫度對於 1,2 丙二醇產率之影響。	93
圖 4-32	反應溫度對於加氫反應產率之影響(銅鉻觸媒)。	96
圖 4-33	反應溫度對於加氫反應產率之影響(Cu/SiO <sub>2</sub> 觸媒)。	96
圖 4-34	Ru/C 觸媒吸附與脫附曲線。	99
圖 4-35	Ru/C 觸媒孔徑分布範圍。	99
圖 4-36	Ru/C 觸媒 EDS 圖。	100
圖 4-37	Ru/C 觸媒 SEM 圖(50000 倍)。	101
圖 4-38	Ru/C 觸媒 SEM 圖(5000 倍)。	101
圖 4-39	銅鉻觸媒吸附與脫附曲線。	103
圖 4-40	銅鉻觸媒孔徑分布範圍。	103
圖 4-41	銅鉻觸媒反應前 EDS 圖。	104
圖 4-42	50g 銅鉻觸媒反應後 EDS 圖。	105
圖 4-43	25g 銅鉻觸媒反應後 EDS 圖。	106
圖 4-44	10g 銅鉻觸媒反應後 EDS 圖。	107
圖 4-45	10g 銅鉻觸媒反應後 EDS 圖。	108
圖 4-46	反應前銅鉻觸媒 SEM 圖(30000 倍)。	109
圖 4-47	反應前銅鉻觸媒 SEM 圖(10000 倍)。	109
圖 4-48	銅鉻觸媒 SEM 圖反應後(200K 倍)。	110
圖 4-49	50 克銅鉻觸媒反應後 SEM 圖(150K 倍)。	110
圖 4-50	25 克銅鉻觸媒反應後 SEM 圖(200K 倍)。	111
圖 4-51	25 克銅鉻觸媒反應後 SEM 圖(150K 倍)。	111
圖 4-52	10 克銅鉻觸媒反應後 SEM 圖(200K 倍)。	112
圖 4-53	10 克銅鉻觸媒反應後 SEM 圖(150K 倍)。	112

圖 4-54	10 克銅鉻觸媒反應後 SEM 圖(200K 倍)。	113
圖 4-55	10 克銅鉻觸媒反應後 SEM 圖(150K 倍)。	113
圖 4-56	銅鉻觸媒反應前熱重分析儀圖。	114
圖 4-57	填充 50 克銅鉻觸媒反應後(反應時間=120hr)熱重分析儀圖。	115
圖 4-58	填充 25 克銅鉻觸媒反應後(反應時間=54hr)熱重分析儀圖。	116
圖 4-59	填充 10 克銅鉻觸媒反應後(反應時間=54hr)熱重分析儀圖。	117
圖 4-60	填充 10 克銅鉻觸媒反應後(反應時間=81hr)熱重分析儀圖。	118
圖 4-61	Cu/SiO <sub>2</sub> (重量比=30%:70%)觸媒吸附與脫附曲線。	120
圖 4-62	Cu/SiO <sub>2</sub> (重量比=30%:70%)觸媒孔徑分布範圍。	120
圖 4-63	Cu/SiO <sub>2</sub> (重量比=40%:60%)觸媒吸附與脫附曲線。	121
圖 4-64	Cu/SiO <sub>2</sub> (重量比=40%:60%)觸媒孔徑分布範圍。	121
圖 4-65	Cu/SiO <sub>2</sub> (重量比=30%:70%)觸媒 EDS 圖。	123
圖 4-66	Cu/SiO <sub>2</sub> (重量比=40%:60%)觸媒 EDS 圖。	123
圖 4-67	Cu/SiO <sub>2</sub> (重量比=30%:70%)觸媒 SEM 圖(30000 倍)。	124
圖 4-68	Cu/SiO <sub>2</sub> (重量比=30%:70%)觸媒 SEM 圖(10000 倍)。	124
圖 4-69	Cu/SiO <sub>2</sub> (重量比=40%:60%)觸媒 SEM 圖(30000 倍)。	125
圖 4-70	Cu/SiO <sub>2</sub> (重量比=40%:60%)觸媒 SEM 圖(10000 倍)。	125
圖 4-71	Cu-Ce/SiO <sub>2</sub> 觸媒 EDS 圖。	126
圖 4-72	Cu-Ce/SiO <sub>2</sub> 觸媒 SEM 圖(30000 倍)。	127
圖 4-73	Cu-Ce/SiO <sub>2</sub> 觸媒 SEM 圖(10000 倍)。	127
圖 4-74	銅鋅觸媒 SEM 圖(30000 倍)。	129
圖 4-75	銅鋅觸媒 SEM 圖(10000 倍)。	129

## 表目錄

表 1-1	1,2-丙二醇主要生產國家及產能。	3
表 2-1	甘油(Glycerol) 特性表	13
表 3-1	1,2-丙二醇性質表。	33
表 3-2	乳酸乙酯性質表。	33
表 3-3	乙醇性質表。	34
表 3-4	正丙醇性質表。	34
表 3-5	異丙醇性質表。	35
表 3-6	甘油性質表。	35
表 3-7	GC-2014 氣相層析儀之分析條件。	37
表 3-8	GC-17A 氣相層析儀之分析條件。	37
表 3-9	氣相層析儀滯留時間。	38
表 3-10	氣相層析儀滯留時間。	39
表 3-11	藥品等級與製造商一覽表。	51
表 3-12	氣體與製造商一覽表。	52
表 3-13	儀器設備型號與廠商一覽表。	53
表 4-1	反應溫度對加氫反應之影響。	57
表 4-2	批式反應時間對加氫反應之影響。	59
表 4-3	批式反應壓力對加氫反應之影響。	61
表 4-4	批式反應液濃度對加氫反應之影響。	63
表 4-5	溫度對加氫反應之影響(進料流速 2.33ml/hr)。	66
表 4-6	溫度對加氫反應之影響(進料流速 3.17ml/hr)。	66
表 4-7	溫度對加氫反應之影響(進料流速 4.33ml/hr)。	66
表 4-8	進料流量對加氫反應之影響。	68
表 4-9	流量對加氫反應之影響(400Psi)。	70

表 4-10	流量對加氫反應之影響(800Psi)。	71
表 4-11	進料方向不同對加氫反應之影響。	74
表 4-12	25 克觸媒對加氫反應之影響。	76
表 4-13	10 克觸媒量對加氫反應之影響。	77
表 4-14	壓力(400psi)對加氫反應之影響。	80
表 4-15	壓力(800psi)對加氫反應之影響。	81
表 4-16	粒徑大小(未壓碎)對加氫反應之影響。	84
表 4-17	粒徑大小(12 mesh 至 24mesh 之間)對加氫反應之影響。	84
表 4-18	石英砂對加氫反應之影響。	87
表 4-19	觸媒種類對於 1,2 丙二醇產率影響。	89
表 4-20	觸媒還原溫度對於 1,2 丙二醇產率影響。	91
表 4-21	反應溫度對於加氫反應產率之影響。	94
表 4-22	反應溫度對於加氫反應產率之影響。	95
表 4-23	Ru/C 觸媒 BET 數據。	98
表 4-24	Ru/C 觸媒之組成。	100
表 4-25	銅鉻觸媒 BET 數據。	102
表 4-26	反應前銅鉻觸媒之組成。	104
表 4-27	50g 銅鉻觸媒之組成。	105
表 4-28	25g 銅鉻觸媒之組成。	106
表 4-29	10g 銅鉻觸媒之組成。	107
表 4-30	10g 銅鉻觸媒之組成。	108
表 4-31	Cu/SiO <sub>2</sub> (重量比=30%:70%)觸媒 BET 數據。	119
表 4-32	Cu/SiO <sub>2</sub> (重量比=40%:60%)觸媒 BET 數據。	119
表 4-33	Cu/SiO <sub>2</sub> (重量比=30%:70%)觸媒之組成。	122
表 4-34	Cu/SiO <sub>2</sub> (重量比=40%:60%)觸媒之組成。	122

表 4-35 Cu-Ce/SiO 觸媒之組成。 .....	126
表 4-36 銅鋅觸媒之組成。 .....	128



# 第一章 緒論

## 1.1.丙二醇(PG)簡介:<sup>[1] [2]</sup>

丙二醇(PG)主要用來生產塗料和不飽和聚酯樹脂(UPR)，也是一種良好的防凍劑。為了防止引擎的冷卻水在寒冬時發生凍結，必須得採用防凍劑，過去是採用石化體系含有毒性的乙二醇(Ethylene glycol)作為防凍劑，現今則改用無毒性的丙二醇來替代傳統使用有毒性的乙二醇。丙二醇是經美國 FDA 認證為 GRAS(Generally Recognized As Safe)的安全產品，是對環境友善的替代品。在醫藥工業上由於其基本性質與甘油相同，但其黏度、毒性及刺激性比甘油小，且溶解性能好，故常用於溶解藥物上，如：磺胺類藥物、麻醉藥物、維生素、性激素等。在食品工業上丙二醇和脂肪酸反應生成丙二醇脂肪酸酯，主要用於食物乳化劑，同時也是調味品及色素的優良溶劑。丙二醇與各類的香料具有良好的互溶性，所以也常被用於化妝品的溶劑與軟化劑等等，日常生活中也常用於菸草保濕劑、油墨、環氧樹脂等。

丙二醇大量用於製造不飽和聚酯樹脂，約占總丙二醇消費量的 27%，製造功能性流體(如抗凍劑)約占總體 20%，食品、化妝品、醫藥用途約占 20%，液體洗滌劑占 17%，油漆塗料占 5%，菸草保濕劑占 2%;其他用途,其中包括了增塑劑約占 9%；近年來丙二醇在化妝品以

及液體洗滌劑方面上應用成長相當快速，年增長率約接近 4%，其中化妝保養品包括了個人保健品的潤膚成分、止汗劑、除臭劑、防曬油等，而液體洗滌劑主要是用於溶劑部分，其主要分佈用途圖如下。

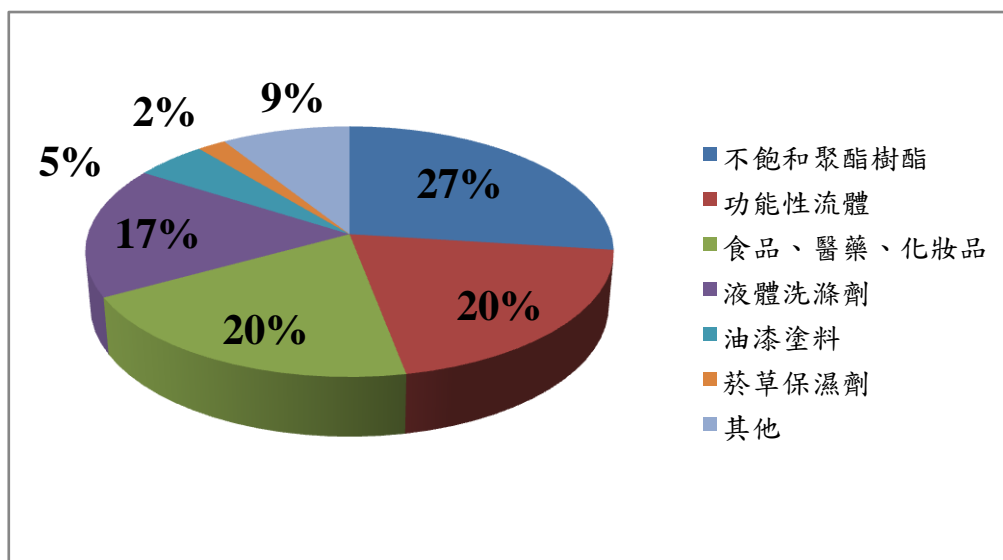


圖 1-1 1,2-丙二醇主要用途分佈

## 1.2. 丙二醇國際市場供需情況<sup>[1]</sup>

目前全球丙二醇總產量約為 175 萬噸/年，其中生產最大的丙二醇生產商為陶氏化學產量約 56.5 萬噸/年，約占總數的三分之一，其次為 Lyondell 約占 24%。以全世界來說，丙二醇的生產大部分都集中在北美，年產量 61 萬噸，其次為歐洲，生產量為 54 萬噸，亞洲地區主要產國為日本、韓國、新加坡。

生產公司	生產地址	產能(萬噸)	所屬國	所屬州
陶氏化學	巴西 Aratu	8.5	巴西	南美
陶氏化學	美國德克斯薩州	16	美國	北美
陶氏化學	美國路易斯安那	13.5	美國	北美
陶氏化學	德國 Stade	17	德國	歐洲
Lyondell	美國德克斯薩州	25	美國	北美
Lyondell	法國 Fos	8	法國	歐洲
Lyondell	荷蘭 Botlek	8	荷蘭	歐洲
ADEKA	日本 Sodegaura	3.3	日本	亞洲
日本 Nihon Oxirane	日本 Sodegaura	9	日本	亞洲
旭硝子玻璃集團 Asahi	日本 Kashima	4.2	日本	亞洲
SKC 化學	韓國蔚山	5	韓國	亞洲
Seraya 化學	新加坡 Pulau Seraya	6.5	新加坡	亞洲

表 1-1 1,2-丙二醇主要生產國家及產能。

### 1.3. 研究動機

隨著經濟的發展，人類在生活需求上，能源的消耗越為龐大。在能源方面，石油扮演著重要的角色，石油是現代化產業發展的不可或缺的最大功臣，但近年來全球的石油危機，石油即將予以枯竭，而現今人們開始講求生活品質上，又引起了環境污染與健康負面問題，且隨著工業化社會的加速而加深，傳統石化工業影響生活環境品質與健康甚大。利用生質資源—油脂(如黃豆油)—予以開發生質柴油(Biodiesel)來替代石化柴油(Petro-diesel)，以利節能減碳保護環境，就變成了全世界的趨勢。

隨著化學工業的發展，在追求經濟發展及舒適生活的同時，也引發了一系列嚴重的全球性危機 — 人口激增、自然資源銳減、環境破壞、生態破壞等。自然資源枯竭與工業污染主要是源自於利用不可再生的石化資源為原料，如石油，以及其加工過程所產生出的廢水、廢氣所造成的環境污染，為了控制以及處理污染的問題，便發展了廢水處理技術、大氣污染處理技術、固體污染處理技術以及噪音污染處理技術等。但處理污染技術的速度卻遠遠落後於環境污染的速度，且污染處理的費用不斷增加，造成生產成本大增，許多工廠無法負荷，造成了地球生態環境迅速惡化，嚴重的威脅了人類的生存。

近年來提倡環境永續發展的觀念下，人們開始慢慢的開發綠色能源來取代傳統石化產品，將石化製程所需的原料改為具有生物降解性，且污染少的原料，就變成現今大家最熱門的課題。

現今在工業上多採取環氧丙烷催化法來製造丙二醇，價格雖然低廉，但因石油將面臨枯竭的問題以及其環保的問題，為了永續發展為了我們的下一代著想，利用乳酸乙酯以及甘油來製造丙二醇，取代傳統的石化業製造，以開發低污染低成本的丙二醇為目的，更為重要。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 1,2-丙二醇製程<sup>[1]</sup>

工業上常見的丙二醇生產技術有五種

#### 1) 環氧丙烷(PO)直接水合法:

又稱加壓水合法，此法是現今工業界最常使用生產 1,2-丙二醇的方法，此法是在較高溫度和壓力下進行，不使用催化劑，其方法特點是產品純度高。工業過程首先將利用環氧丙烷(PO)與水混和，加熱 150°C~200°C 下和 1.0~3.0MPa 壓力下反應，反應結束後產物由反應器直接排入蒸發器，分別經過兩段的蒸發器濃縮，產物濃度約可濃縮到 60%，其中第二個蒸發器的塔頂大部分是水，塔底可得到粗丙二醇，再經過精餾塔精餾，塔頂可得到工業級的丙二醇，塔底物濃度大於 99.9%，為高聚醇。此方法產生生成後處理簡單、廢氣排量少，雖投資成本大，但仍被廣泛應用。

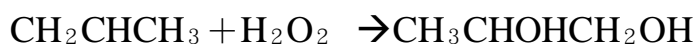
#### 2) 環氧丙烷間接水合法：

利用環氧丙烷與水進行反應，以酸性催化劑當作催化劑，間接水合製成，將環氧丙烷配置成 10%~15% 水溶液，加入 0.5~1% 的硫酸後置入水解槽，在 50°C~70°C 下進行水解中和，並在真空下濃縮製得產物丙二醇。此生產方法條件溫和、成本低、操作簡單，但由

於硫酸的介入，使得反應後的處理過程困難，其中一部分硫酸以自由酸形式存於溶液中，一小部分丙二醇發生酯化反應形成硫酸酯丙二醇，與丙二醇分離困難，而影響了丙二醇產品的品質；況且硫酸容易對設備造成嚴重的腐蝕，故目前研究出以酸性離子交換樹脂來代替硫酸催化劑。

### 3) 丙烯直接催化氧化法：

此方法也稱過氧化氫氧化法，係由丙烯與過氧化氫製得，該方法是在常溫、常壓下進行以  $V_2O_5$  為催化劑，反應式如下：



此法丙烯轉化率不高，過氧化氫價格高，工業上少採用。

### 4) 生物化工法

a) Galen Suppes 開發了一種由生物柴油的副產物甘油生產丙二醇的技術。先將甘油在大氣壓下產生中間產物乙醯甲醇，再利用銅-亞鉻酸鹽催化劑加氫生成丙二醇。

b) 以山梨醇為原料通過高溫催化裂解成丙二醇、乙二醇、丁二醇等混和醇。

### 5) 碳酸二甲酯(DMC)/丙二醇生產法

利用碳酸丙烯酯(PC)與甲醇進行酯交換，在常壓  $60^\circ C \sim 65^\circ C$  下催化製得產物。酯交換反應是一個可逆反應，若及時將生成的碳酸二

甲酯移出反應系統，則有利於平衡向碳酸二甲酯方向移動，所以在反應過程中要不斷的移出碳酸二甲酯和甲醇的共沸物。碳酸二甲酯的純化可以藉由通過溶劑萃取蒸餾或甲醇共沸蒸餾的方法來進行。利用碳酸丙烯酯來進行酯交換合成碳酸二甲酯(DMC)後再加入甲醇進行反應，其化學反應式如下圖 2.1。

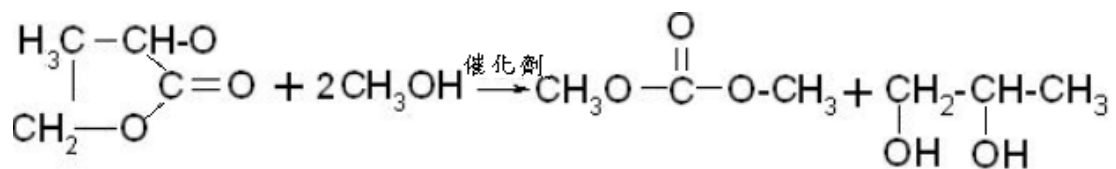


圖 2-1 利用碳酸丙烯酯進行碳酸二甲酯(DMC)/丙二醇生產法。

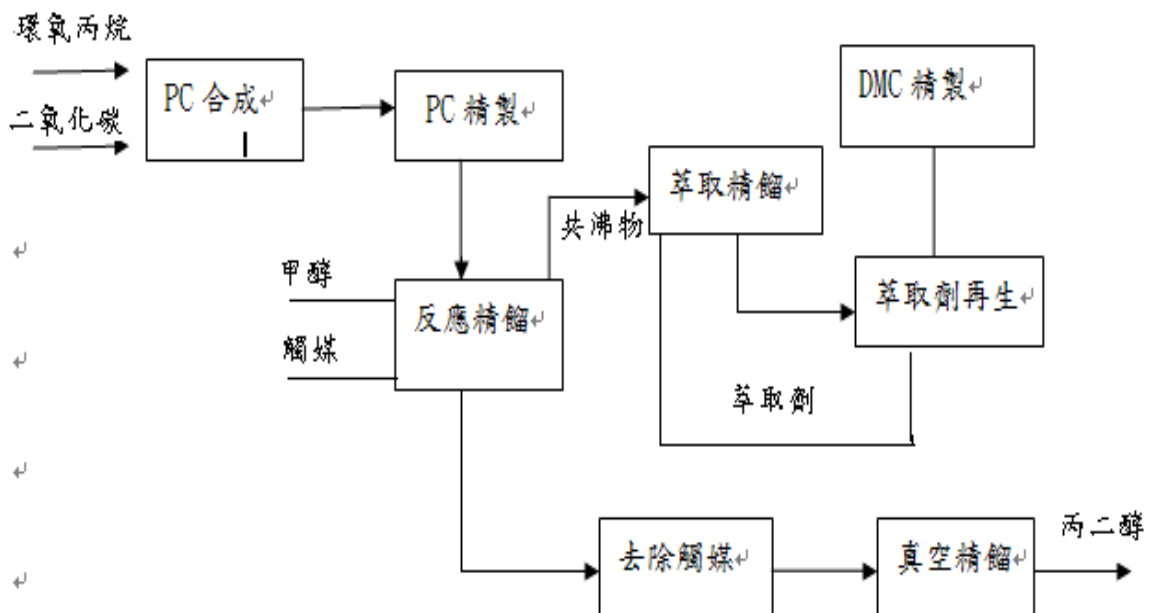


圖 2-2 碳酸二甲酯/丙二醇生產法流程圖。



## 2.2 乳酸乙酯加氫法及甘油加氫法簡介

### 2.2.1 乳酸乙酯加氫法簡介<sup>[3][4][5]</sup>

乳酸酯是一種高沸點的液體且可食用，無毒性，能廣泛應用在食品、製藥、化妝品工業上，特別是現在環保和消費者對綠色化學品的需求日益增加。在目前的工業上所使用的溶劑大都是有毒溶劑(例如鹵代類醚類、氟氯碳類溶劑等)，而乳酸酯具有無毒，溶解性好不易揮發及有果香味特性，是一個良好的綠色溶劑。

參考文獻<sup>[3][4]</sup>中利用RuB/Sn-SBA-15以及RuB/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒，配製5ml乳酸乙酯加入30ml正庚烷在溫度150°C及壓力5.5MPa下進行批式加氫反應10小時，其1,2-丙二醇的產率分別可達到67.65%及82.99%。

本論文研究的反應物為乳酸乙酯，可由乳酸加乙醇製成。所使用的觸媒為Ru/C、銅鉻觸媒分別在批式以及固定床反應器中進行氫化反應，乳酸乙酯在氣相氫化後可產生1,2-丙二醇(PG)、乙醇、丙醇等產物，透過不同觸媒及改變操作條件、可以產生不同比例的產物組成。

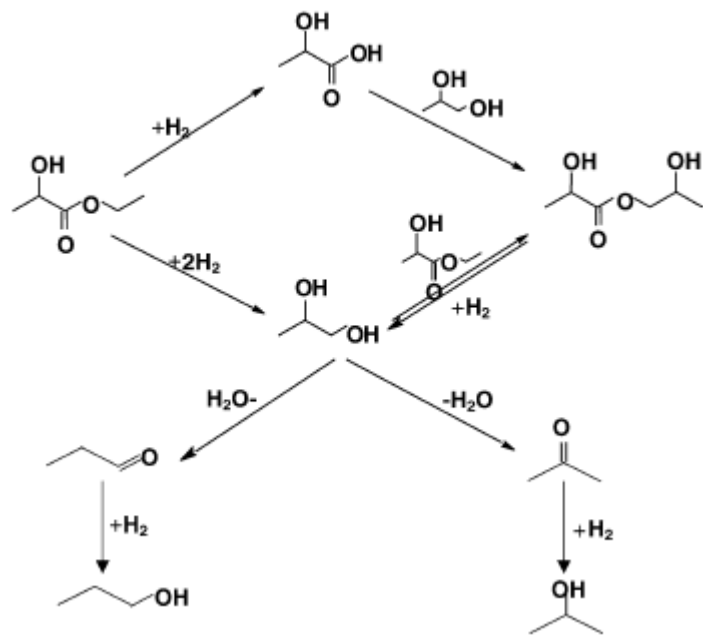


圖 2-3 乳酸乙酯氫化反應形成 1,2-丙二醇。

## 2.2.2 甘油加氫法簡介<sup>[6][7][8][9]</sup>

現今生質柴油產業產生了大量的低價甘油副產物，約每十公噸的生質柴油就會產生一公噸的甘油副產物，所產生出來大量的甘油，造成價格暴跌，使得大家開始重視了開發甘油在工業上的用途。

德國 Degussa 公司曾以甘油為原料，在 250°C~350°C 使用 10wt%~40wt% 的甘油水溶液通過強酸性固體催化劑將甘油脫水生成乙醯甲醇，再進行氫化反應生成 1,2-丙二醇。德國 BASF 公司採用含金屬鈷、銅、錳和鉬的複合金屬催化劑，在溫度 200°C 和壓力 200Bar 的條件下加氫製備得到 1,2-丙二醇；此方法條件苛刻，催化劑體系複雜。

本論文研究方向，以甘油為反應物，甲醇為溶劑，經過氫化反應催化可得到產物丙二醇，其氫化反應式如圖 2.3，研究中所使用的觸媒有銅鉻觸媒、Cu/SiO<sub>2</sub> 觸媒等，透過不同的觸媒以及改變操作條件去找出對於甘油氫化反應最有利的生成條件。

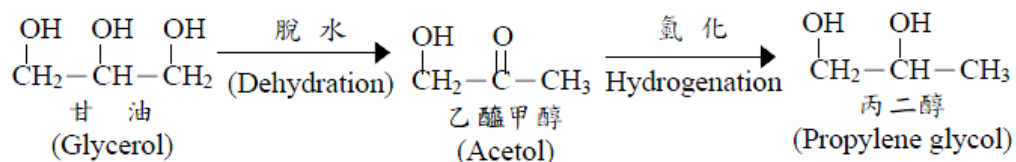


圖 2-4 甘油經氫化反應形成 1,2-丙二醇。

## 2.3 乳酸乙酯及甘油簡介

### 2.3.1 乳酸乙酯簡介<sup>[10]</sup>

乳酸乙酯(Ethyl Lactate)結構是如圖 2-4 所示，為無色透明液體，具有酯類物質特有的香味，味道類似酒精香，安全無毒，具有生物降解性。它是一種優良的溶劑，工業上常常將其作為硝酸纖維、醋酸纖維和人造珍珠等的溶劑。此外，它也是一種良好的添加劑，在飲料中用來配製酒用香精，可做輕香型白酒、啤酒、飲料的添加劑。而且在製藥工業中用作製藥的潤滑劑，飼料工業中用作香味劑，合成芳氧丙酸類除草劑的重要中間體等。

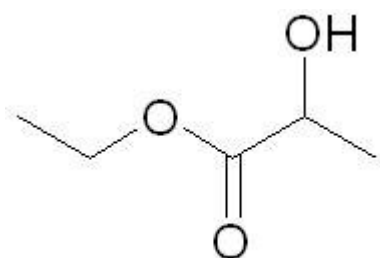


圖 2-5 乳酸乙酯分子結構式。

### 2.3.2 甘油簡介<sup>[2]</sup>

全球的生質柴油的產能正在逐年急速增加以應需求。經由油脂的轉脂化反應(Transesterification)製造生質柴油(即脂肪酸甲酯，Fatty Acid Methyl Ester)的製程方法大約會產生10%的甘油(Glycerol)副產物。因此，將造成甘油生產過剩，供大於求造成了產量過剩價格暴跌，據數據統計，到了2010年，全球甘油過剩已達100萬公噸，。傳統上，甘油擁有1500種以上的產品用途，諸如化妝品、護膚藥劑、醫藥劑以及各種食品加工產品，但其總需要量並不大，而多是供為產品的添加劑，改良劑為主。生質柴油生產而來的甘油，已成為各種多元醇(Polyols)中最為低成本的化工原料供用。

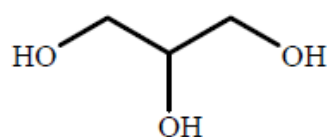


圖 2-6 甘油分子結構式。

表 2-1 甘油(Glycerol) 特性表

分子式: C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	分子量: 92.09382 g/mole
溶 點: 18°C	沸 點: 290°C
密 度: 1.261 g/cm <sup>3</sup>	黏 度: 1.5 Pa.s

## 2.4 觸媒原理<sup>[10]</sup>

觸媒可降低化學反應所需之能量，但本身並不會因化學反應而產生變化或破壞其本體結構之物質。依照催化種類不同，將觸媒反應分為均相(homogeneous)及非均相(heterogeneous)催化反應兩種，分別敘述如下：

### 1. 均相催化反應：

此催化反應在反應物及生成物間屬於同相反應，因此反應時無相界間之影響，而均勻相催化反應又可分為液相催化反應及氣相催化反應。

### 2. 非均相催化反應：

此催化反應為反應物及生成物間屬於不同相的催化反應，反應之間仍有相界之作用，因此反應會比均相催化系統慢，所以許多學者開始將非均勻相觸媒置於擔體上來提升效率，本研究將針對非均勻相觸媒之操作。非均相類觸媒主要具有較高穩定性，容易與產物分離，且有利於回收再生利用等特性，因而被廣泛使用。

### 2.4.1 擔體效應

早期在擔體金屬觸媒中用來負載活性金屬的擔體研究上，常認為擔體只是一種固態惰性的氧化態物質，其主要功能不外乎提供活性金屬均勻分散，使其更有效的利用，並防止觸媒發生燒結現象，或是增加原本觸媒較脆弱的機械強度。但多年來的研究發現，擔體已不再是過去所認為的只是增加機械強度及提供高表面積的惰性物質。不同的擔體所產生的不同擔體效應將直接或間接地影響金屬於擔體上的表面特性(如金屬晶粒大小、分散度和還原特性等等)。由文獻指出，擔體不只提供了大表面積來分散活性物質，也影響了擔體觸媒的氣體吸附、活性及選擇性，對於擔體所造成的影響稱為“擔體效應”。擔體金屬觸媒中，擔體作用力較強的觸媒，其金屬分散度愈佳，金屬的晶粒也較小。反之，擔體作用力較弱的觸媒，金屬分散度較差，其晶粒也較大。而在擔體金屬觸媒中，擔體的選擇主要基於下列特性：惰性、機械性質、反應條件和再生條件下的穩定性、表面積、孔隙度、價格便宜。而符合條件又常被使用的擔體是氧化鋁、氧化矽和活性碳等。金屬銅常擔載在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{SiO}_2$ 上，以增加觸媒表面積及降低銅的移動性。其中氧化矽的表面積大，和氧化鋁相比時，氧化矽因較不活潑，對產物或反應物的吸附較安定。氧化矽為擔體時，觸媒製備變因很多，包括銅離子濃度、溶液PH值、煅燒的溫度和時間等。

## 2.4.2 觸媒之合成方法

在傳統製備觸媒之方法最主要有五種:

### (a) 含浸法(impregnation):

將欲載覆之金屬鹽先溶於水中，再將事先合成好之擔體經過鍛燒後加入，接著將溶劑抽乾。使用此方法可以使金屬鹽類充滿在擔體的管柱中及表面上，以確保金屬鹽類皆附著於擔體上，再經由還原即可將金屬顆粒分布在擔體上。

### (b) 離子交換法(ion exchange):

離子交換法主要是將原本吸附在擔體表面上的質子或陽離子，用欲載覆金屬之陽離子型鹽類來進行交換，使得陽離子型金屬鹽取代原來位於擔體上的陽離子，之後再經過水洗、乾燥、還原等過程，即可得到金屬奈米粒子載覆在擔體上的固態觸媒。

### (c) 共沉澱法(co-precipitation):

先選擇化學性質較為相似之金屬鹽類為擔體前驅物。通常將兩種前驅物一起加入某個適當的鹽類溶液中，金屬與擔體會以氫氧化物(hydroxides)或含水氧化物(hydrated oxides)形成一起沉澱出來經過水洗乾燥後即可得產物。

### (d) 沉積-沉澱法(deposition – precipitation):

此沉積-沉澱法是對上述之共沉澱法進行改良，此方法是先將擔體



做好，再將金屬鹽類加入適當物質，使金屬顆粒不溶於水而產生沉澱。先將擔體合成好就可以確保金屬奈米粒子會分布於擔體上，比起共沉澱法能進行催化的位置相對提高，是相對於共沉澱法的另一個製備方法。

(e) 化學氣相沉積法(chemical vapor deposition ; CVD):

本方法需利用易揮發之金屬錯合物當為前驅物，再利用惰性氣體將金屬前驅物帶往高表面的擔體上，使金屬錯合物與擔體表面產生化學反應，使金屬錯合物接在擔體表面上。

## 2.5 煅燒與還原程序<sup>[11]</sup>

使用不同的製備方法獲得觸媒前趨物，通常還會經過一些加熱活化程序，其中包括了煅燒及觸媒還原程序，煅燒程序能使矽酸銅脫水而形成高分散性的氧化銅，以方便進行下一步的觸媒還原程序，其詳細的作用將詳述如下。

### 2.5.1 煅燒程序

煅燒程序是一種高溫的熱處理過程，其主要的作用在於將負載於擔體上的金屬鹽類化合物熱解成氧化態的金屬，而另一個作用則是在增加觸媒的機械強度、強化活性金屬與擔體間的作用力及控制晶粒大小分佈。

煅燒也是希望能去除一些雜質。煅燒的過程通常需要相當高的溫度，在這種溫度下，可能會造成些微的燒結現象，增加最後觸媒成品的機械強度，但過量的燒結則會減少觸媒的表面積，使觸媒活性大大的降低，並可能因為孔徑的縮小，使得催化效果降低。適當溫度的煅燒會使觸媒活性增加，但煅燒溫度過高，反而使觸媒發生燒結而影響到催化效果。因為在高溫的狀態下，晶粒距離小的金屬晶粒熱穩定性差，會因彼此的牽引力而使得在高溫下發生熔結的機會增加。另外，Richardson and Dubus (1979)曾利用煅燒程序，使得觸媒的晶粒因熔結

而得以控制晶粒大小，所以，經過煅燒後觸媒晶粒要比未經過煅燒的觸媒來得均勻。不論觸媒的製備方法為含浸法、離子交換法或是共沈澱法等，在觸媒前趨物的製備過程中，煅燒程序是必要的，適當的煅燒溫度能夠促進觸媒前趨物的分散度，如此對於觸媒催化的應用才更為合適。

### 2.5.2 還原程序

還原觸媒的目的是將氧化態金屬還原成金屬態如： $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$ ，在研究結果中發現，製備金屬觸媒的過程中，還原溫度決定了觸媒催化效果的關鍵步驟，選擇適當的觸媒還原條件更是直接影響到觸媒表面特性及觸媒的還原程度。Van den Oetelaar et al.(1998)曾指出，將觸媒前趨物煅燒後會形成類似半球狀的氧化銅粒子，如果使用溫度太高的還原溫度，會因彼此的牽引力而使得發生熔結現象形成近似球狀的粒子，因而減少了與擔體的接觸角度，擔體與金屬間的作用力則變差，相反的，在適當的還原溫度下，會使得金屬與擔體間有良好的接觸。所以還原程序是一項重要的因素。

## 2.6 銅鉻觸媒簡介<sup>[12][13]</sup>

銅鉻觸媒(Copper chromite)，分子式為 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ，為一種多用途且廣泛使用的觸媒，發展至今有許多工業上的反應使用銅鉻觸媒，應用的層面相關廣。

銅鉻觸媒在商業上常用於氫化反應，如食用油加氫以轉換成飽和脂肪油，使得油品使用上較可耐久不易分解變質；芳香族的加氫以生產苯胺、甲苯二胺、硝基苯。醛類的加氫以生產醇；糠醛在氣相加氫生產糠醇，糠醇可用於合成纖維，橡膠，樹脂。酮類加氫以生產醇；丙酮加氫生產異丙醇及生產1-十二醇(月桂醇)，月桂醇具花香氣味，可當作活性劑、藥品等方面；甘油的加氫以製備丙二醇，甘油為生質柴油的副產物，近年來生質柴油的產量增加，副產物甘油的產量也隨之增加，將甘油轉化成丙二醇來增加工廠的獲利，是近來常見的方法之一。

銅鉻觸媒也可應用其他反應上，在脫氫反應，有著高選擇性的脫氫產品，比較常見的有甲醇脫氫製甲醛，或是丙醇製丙酮。氧化反應<sup>[14][15]</sup>有乙苯氧化成苯乙酮、苯甲醛，這兩樣產物是醫藥、香水的中間體。烷化反應<sup>[16]</sup>如異丙苯由苯和丙酮反應生成，異丙苯的重要性在於可生成苯酚。催化含氮化合物環化，乃是近代藥學裡重要的一環。

銅鉻觸媒亦可用在煤氣脫硫並可從煤氣中分離出汞，水溶液的有

機廢物也可以透過銅鉻觸媒催化處理降低對環境的汙染，可添加進火箭噴射燃料，增加燃燒速度，也可用在電極、感應器、半導體等材料。

銅鉻觸媒發展至今已有很好的歷史，許多技術上都已成熟，透過改良現有的觸媒，添加入不同的金屬，以促進其催化性能，改變製作觸媒的方法，都是未來可以研究的方向

## 第三章 實驗系統

本章敘述實驗所用的藥品、儀器、實驗步驟及觸媒分析方法。

本實驗分成三部分，第一部分是利用乳酸乙酯為反應物以批式反應器進行氫化反應，第二部分是利用乳酸乙酯為反應物以固定床反應器進行氫化反應，第三部份將反應物更換為甘油，進行批式反應器。

第一部分所使用的觸媒為 Ru/C 觸媒，第二部分固定床反應使用的觸媒為銅鉻觸媒。第三部分甘油氫化，是利用批式反應器進行反應，所使用的觸媒為銅鉻觸媒及 Cu/SiO<sub>2</sub> 觸媒。

### 3.1 觸媒種類

#### 3.1.1 Ru/C 觸媒

Ru/C 觸媒是購自 Strem Chemicals，其中 Ru 在活性碳中占 5wt% 比例，因 Ru 為貴重金屬，故觸媒於反應後，可利用去離子水清洗攪拌，而再利用。

#### 3.1.2 Cu/SiO<sub>2</sub> 觸媒

本研究使用之 Cu/SiO<sub>2</sub> 觸媒是自行製備，將 30 克硝酸銅水溶液先利用氫氧化鈉滴定至 PH=8~9 之間，再加入依照實驗需求不同體積的矽酸四乙酯後置入反應器，80°C 老化四小時，之後再經過煅燒、還原等步驟，即為進行氫化反應之觸媒。

### 3.1.3 銅鉻觸媒

銅鉻觸媒由是購自 Strem Chemicals 購買，為一圓柱型顆粒狀觸媒 (直徑:3.23mm 長度:3.42mm)，顆粒狀的觸媒經過氫氣/氫氣混和氣氫化還原後使用。還原是使用氫氣 95% 氫氣 5% 之混合氣，由室溫以  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升溫至  $230^{\circ}\text{C}$ ，然後維持恆溫 8hr，鍛燒還原之裝置如圖 3.1 所示。

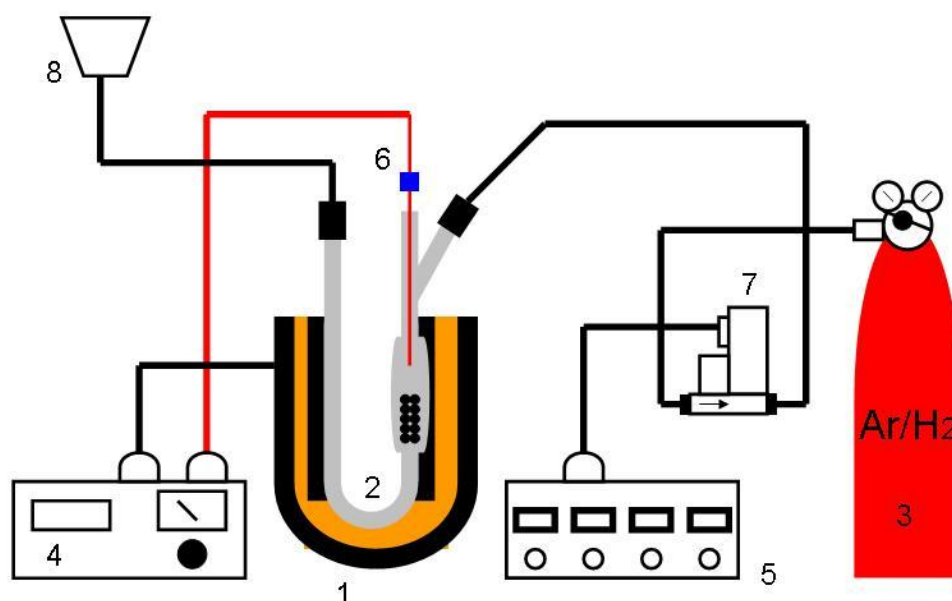


圖 3-1 高溫爐煅燒還原系統。

- |                |              |
|----------------|--------------|
| 1. 高溫管狀爐       | 5. 氣體流量控制器   |
| 2. 石英管         | 6. 溫度計       |
| 3. 混合氣體(氫氣/氫氣) | 7. 氣體流量控制電磁閥 |
| 4. 溫度控制器       | 8. 抽氣裝置      |

## 3.2 氫化反應

### 3.2.1 乳酸乙酯加氫批式反應

批式氫化反應，取 1 克 Ru/C 作為反應觸媒，依不同濃度、溫度、壓力、時間，進行反應，裝置圖 3.2 所示，其操條件如下：

反應濃度：0.275M、0.55M、1.16M、3.6M。

反應壓力：800psi~1300psi。

反應溫度：130°C~170°C。

反應時間：4Hr~20Hr。

#### 實驗步驟：

1. 秤 1g 的 Ru/C 觸媒，置入反應器。
2. 配置所要進行反應濃度的乳酸乙酯水溶液 100ml 後，置入反應器。
3. 將反應器閥件鎖緊後，通入少量氫氣，將反應器內部氣體排出。
4. 將反應器加熱至設定溫度，恆溫後通入氫氣，並調整所需壓力。
5. 反應結束後，洩壓，將反應後的水溶液，置入離心管進行離心分離觸媒，並過濾液體取 1 $\mu$ l 進行 GC 儀器分析。
6. 將觸媒用清水清洗攪拌，即可回收觸媒。



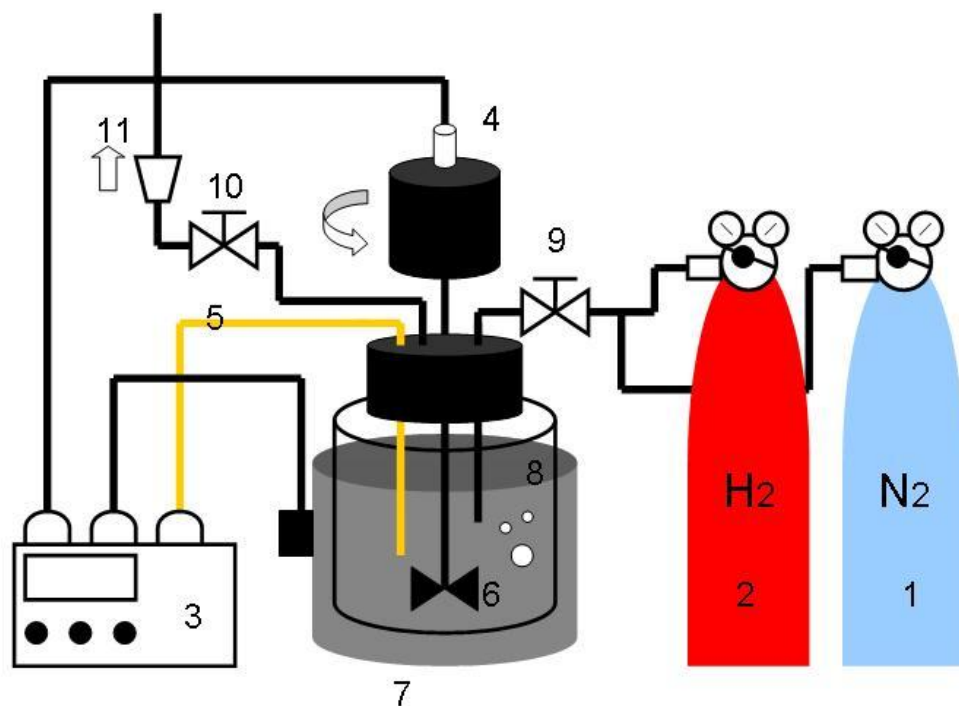


圖 3-2 批式反應裝置圖。

- |             |             |
|-------------|-------------|
| 1. 氮氣       | 7. 加熱包      |
| 2. 氫氣       | 8. 高壓不鏽鋼反應器 |
| 3. 攪拌/溫度控制器 | 9. 氣體進料控制閥  |
| 4. 攪拌傳動軸    | 10. 氣體出口控制閥 |
| 5. 溫度計      | 11. 抽氣裝置    |
| 6. 攪拌器      |             |

### 3.2.2 乳酸乙酯加氫固定床反應

固定床反應器分成兩種流動方向，分別為反應液進料由上往下流動及反應液進料由下往上流動，裝置如圖 3.3、3.4 所示，其操作條件如下：

#### I. 反應液進料由上端往下端流動

反應液流向：由上端往下端。

進料流量：2.33~4.33(ml/hr)。

氫氣流量：300(ml/min)。

反應溫度：180°C~210 °C。

反應壓力：800 psi。

觸媒量：50g。

#### II. 反應液進料由下端往上端流動

反應液流向：由下端往上端

進料流量：2.33~15.5(ml/hr)。

氫氣流量：1800(ml/min)。

反應溫度：190°C~210 °C。

反應壓力：400~800 psi。

觸媒量：10g 或 25g。

### 實驗步驟：

秤取所需重量的觸媒，置入填充床反應器。

1. 將反應器的所有閥件鎖緊，確定沒有任何管件有漏氣現象。
2. 通入氫氣，排出反應器內的空氣。
3. 將各段之電熱偶計(thermocouple)固定於管狀反應器的加熱裝置與控溫箱系統相接後設定控溫系統，讓測溫點達到反應溫度。
4. 達到目標溫度後，先開啟 pump 使反應液通入，再打開氣體進口端，通入氫氣調整壓力，並於出口端調整氣體流速。
5. 每三小時於出口端經過收集瓶降溫冷卻氣液分離以便取樣。
6. 產物加入內標乙酸乙酯取 1 $\mu$ l 打 GC 進行分析。

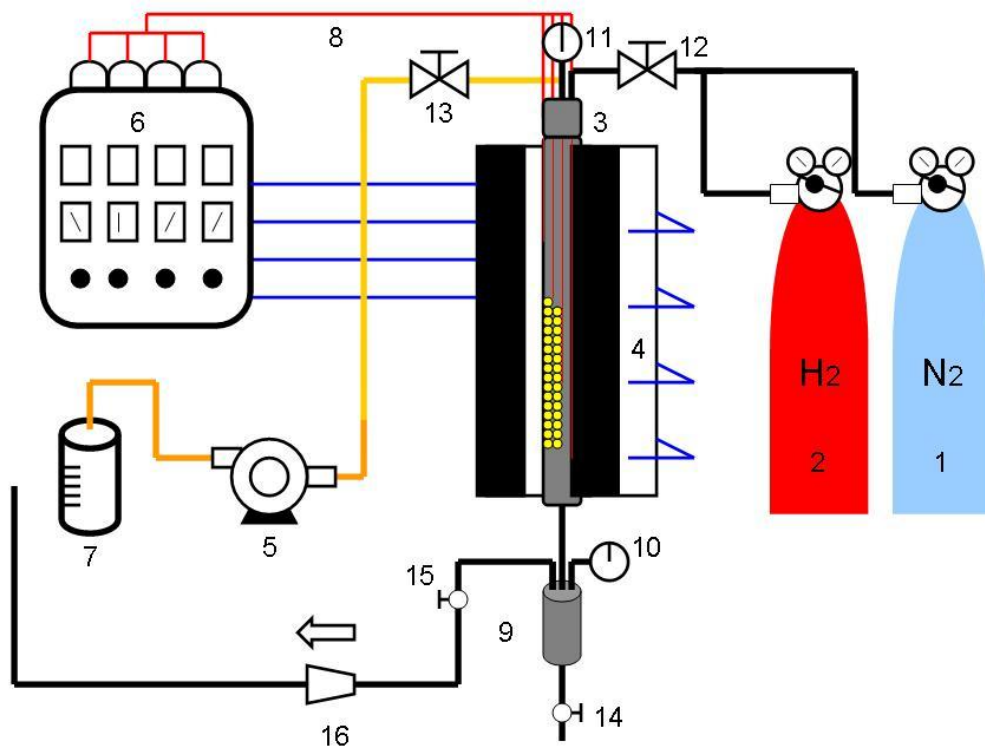


圖 3-3 固定床連續式反應裝置圖(進料由上往下流動)。

- |            |                |
|------------|----------------|
| 1. 氮氣      | 9. 氣液分離裝置      |
| 2. 氫氣      | 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. 氣相進料控制閥    |
| 5. pump    | 13. 液相進料控制閥    |
| 6. 四段加熱控溫器 | 14. 出口端液相產物控制閥 |
| 7. 反應液     | 15. 出口端氣相流量控制閥 |
| 8. 溫度計     | 16. 抽氣裝置       |

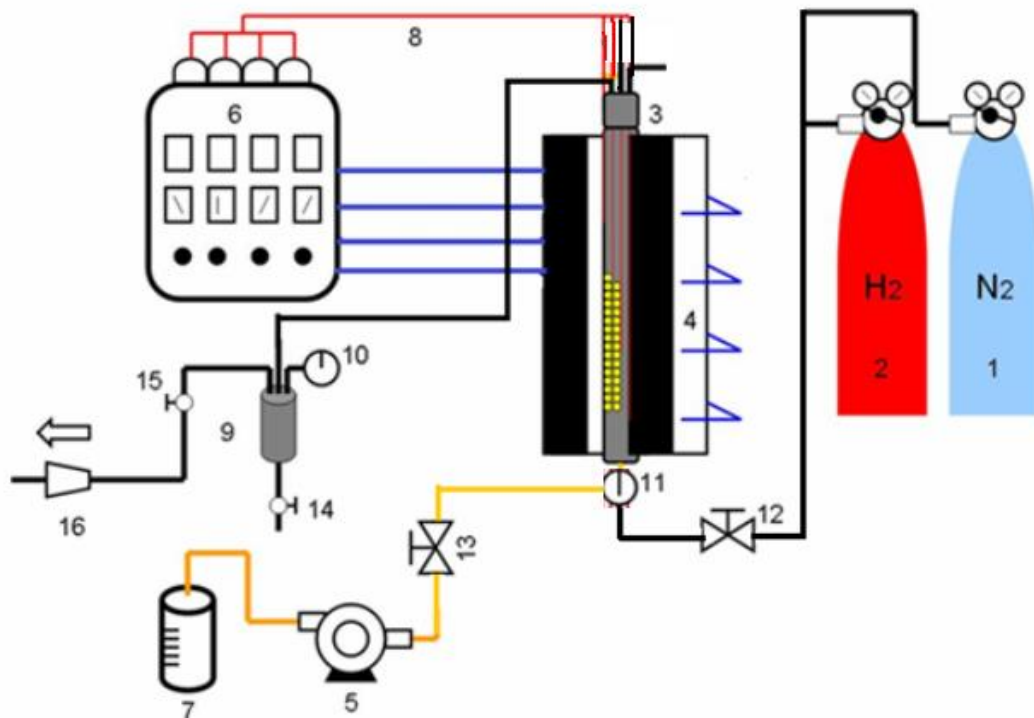


圖 3-4 固定床連續式反應裝置圖(進料由下往上流動)。

- |              |                |
|--------------|----------------|
| 1. 氫氣        | 9. 氣液分離裝置      |
| 2. 氮氣        | 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. 氣相進料控制閥    |
| 5. mini pump | 13. 液相進料控制閥    |
| 6. 四段加熱控溫器   | 14. 出口端液相產物控制閥 |
| 7. 反應液       | 15. 出口端氣相流量控制閥 |
| 8. 溫度計       | 16. 抽氣裝置       |

### 3.2.3 甘油加氫批式反應

批式氫化反應，取 1 克反應觸媒，依不同觸媒、還原溫度、氫化溫度，進行反應，裝置圖 3.5 所示，其操條件如下：

反應觸媒：銅鉻觸媒、銅鋅觸媒、Cu/SiO<sub>2</sub>。

反應溫度：150°C~180°C。

觸媒還原溫度：180°C~400°C。

反應時間：12Hr。

#### 實驗步驟：

1. 秤 1 克的觸媒，置入反應器。
2. 取 2.5 克甘油加入 47.5 克甲醇溶液，置入反應器。
3. 將反應器閥件鎖緊後，通入少量氫氣，將反應器內部氣體排出。
4. 將反應器加熱至設定溫度，恆溫後通入氫氣，並調整所需壓力。
5. 反應結束後，洩壓，將反應後的溶液，置入離心管進行離心分離觸媒，並過濾液體取 1μl 進行 GC 儀器分析。

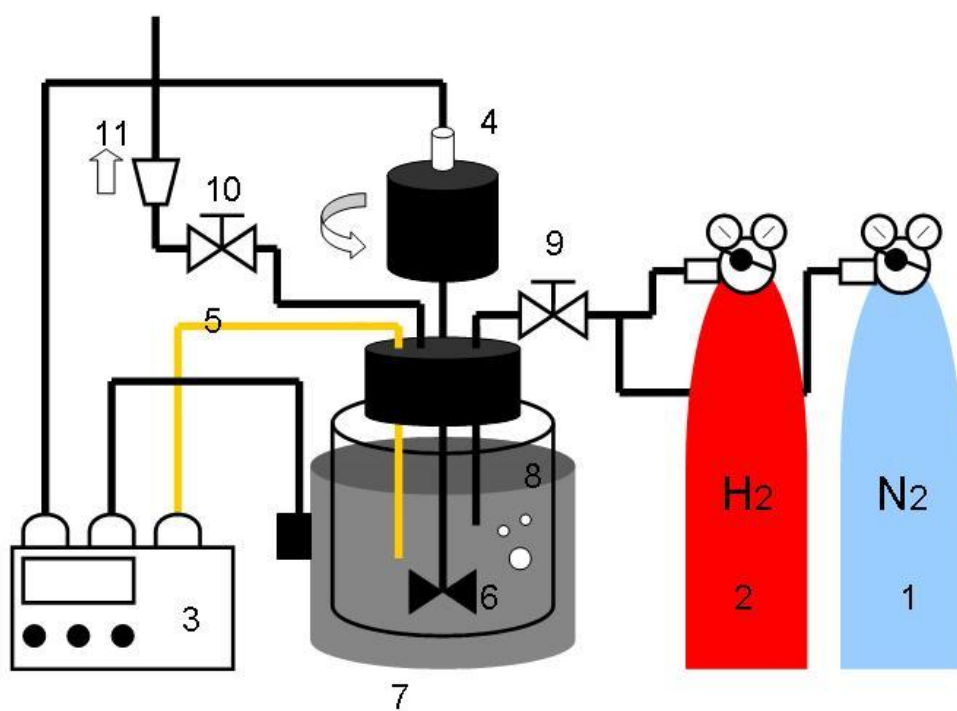


圖 3-5 批式反應裝置圖。

- |             |             |
|-------------|-------------|
| 1. 氮氣       | 7. 加熱包      |
| 2. 氫氣       | 8. 高壓不鏽鋼反應器 |
| 3. 攪拌/溫度控制器 | 9. 氣體進料控制閥  |
| 4. 攪拌傳動軸    | 10. 氣體出口控制閥 |
| 5. 溫度計      | 11. 抽氣裝置    |
| 6. 攪拌器      |             |

### 3.3 觸媒製備

#### Cu/SiO<sub>2</sub> 製備

1. 取 30g 的硝酸銅(三水合物),200ml 去離子水加入燒杯並攪拌，此時溶液會呈現淡藍色溶液。
2. 配製 15%的氫氧化鈉水溶液滴定上述溶液至 PH=8~PH=9,此時會形成淡藍色泥漿狀溶液 A。
3. 將 A 溶液加入 44ml(含 28%的 SiO<sub>2</sub>)的矽酸四乙酯溶液混和後置入 600ml 的 Batch 反應器,升溫 80°C,反應老化 4 小時。
4. 將步驟三產物，抽氣過濾後放入烘箱溫度 120°C 烘乾 16 小時。
5. 將步驟四烘乾後產物搗碎,空氣煅燒 400°C 恆溫 4 小時。
6. 將步驟五所得產物取 2.5 克，利用氫/氫混和氣體進行氫化還原，設定 400°C，恆溫時間 4 小時。

#### Cu-Ce/SiO<sub>2</sub> 製備

1. 取 5 克製備完成的 Cu/SiO<sub>2</sub> 加入 2 克 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶於 40 毫升去離子水，攪拌四小時。
2. 將上步驟所得產物抽氣過濾後放入烘箱溫度 120°C 烘乾 16 小時。
3. 將烘乾後產物空氣煅燒 400°C 恆溫 4 小時。
4. 將步驟三所得產物取 2.5 克，利用氫/氫混和氣體進行氫化還原，設定 400°C，恆溫時間 4 小時。



### 3.4 物質性質

表 3-1 1,2-丙二醇性質表。

名稱	1,2 丙二醇		
外觀：	無色液體	氣味：	無味
熔點：	-59 °C	沸點：	188.2°C
閃點：	99°C	自燃溫度：	371°C
密度：	1.036 g/cm <sup>3</sup>		
水中溶解度：	全溶		

表 3-2 乳酸乙酯性質表。

名稱	乳酸乙酯		
外觀：	無色液體	氣味：	水果香
熔點：	-25°C	沸點：	154.5°C
閃點：	46°C	自燃溫度：	400°C
密度：	1.0302 g/cm <sup>3</sup>		
水中溶解度：	全溶		

表 3-3 乙醇性質表。

名稱	乙醇		
外觀：	透明無色	氣味：	酒精味
熔點：	-114.3°C	沸點：	78.4°C
閃點：	13°C	自燃溫度：	363°C
密度：	0.789 g/cm <sup>3</sup>		
水中溶解度：	全溶		

表 3-4 正丙醇性質表。

名稱	正丙醇		
外觀：	液態無色	氣味：	酒精味
熔點：	-127°C	沸點：	97°C
閃點：	15°C	自燃溫度：	405°C
密度：	0.8053 g/cm <sup>3</sup>		
水中溶解度：	全溶		

表 3-5 異丙醇性質表。

名稱	異丙醇		
外觀：	液態無色	氣味：	酒精味
熔點：	-88.5℃	沸點：	82.3℃
閃火點：	12℃	自燃溫度：	399℃
密度：	0.785 g/cm <sup>3</sup>		
水中溶解度：	全溶		

表 3-6 甘油性質表。

名稱	丙三醇		
外觀：	液態無色	氣味：	無味
熔點：	18℃	沸點：	290℃
閃火點：	180℃	自燃溫度：	400℃
密度：	1.261 g/cm <sup>3</sup>		
水中溶解度：	全溶		

### 3.5 定量分析

本研究反應物濃度與產物濃度之分析儀器為氣相層析儀(G.C.)。

#### 3.5.1 氣相層析分析法

氣相層析，這項技術基礎是先將一個樣品注射到氣體的樣品閥中，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樣品，通過一個分離用的管柱，管柱中充填了固相的載體，固相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，本實驗在第一、二部分乳酸乙酯加氫反應部分使用的氣相層析儀型號為 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 3.7 為分析之條件。實驗第三部分甘油加氫反應所使用的氣相層析儀型號為 GC-17A，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 3.8 為分析之條件。

表 3-7 GC-2014 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)	180
Column Final time(min)	15.12
carrier gas : 氮氣	分流比 : 30

表 3-8 GC-17A 氣相層析儀之分析條件。

設定參數	
Injector temp(°C)	300
Detector temp(°C)	300
Column Init temp(°C)	100
Column Init time(min)	1
Rate(°C/min)	8
Column Final temp(°C)	220
Column Final time(min)	30
carrier gas : 氮氣	分流比 : 30

### 3.5.2 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 3.6、3.7 及表 3.9、3.10 為定性分析之結果。

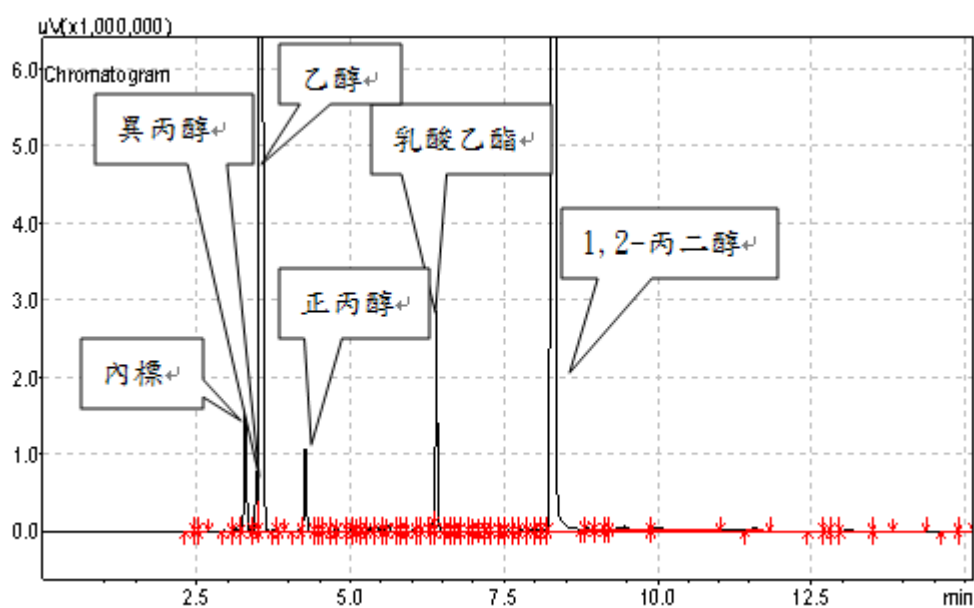


圖 3-6 氣相層析儀滯留時間圖(乳酸乙酯氫化)。

表 3-9 氣相層析儀滯留時間。

樣品成份	滯留時間(min)
乙酸乙酯	3.2
異丙醇	3.4
乙醇	3.5
正丙醇	4.2
乳酸乙酯	6.4
1,2-丙二醇	8.3

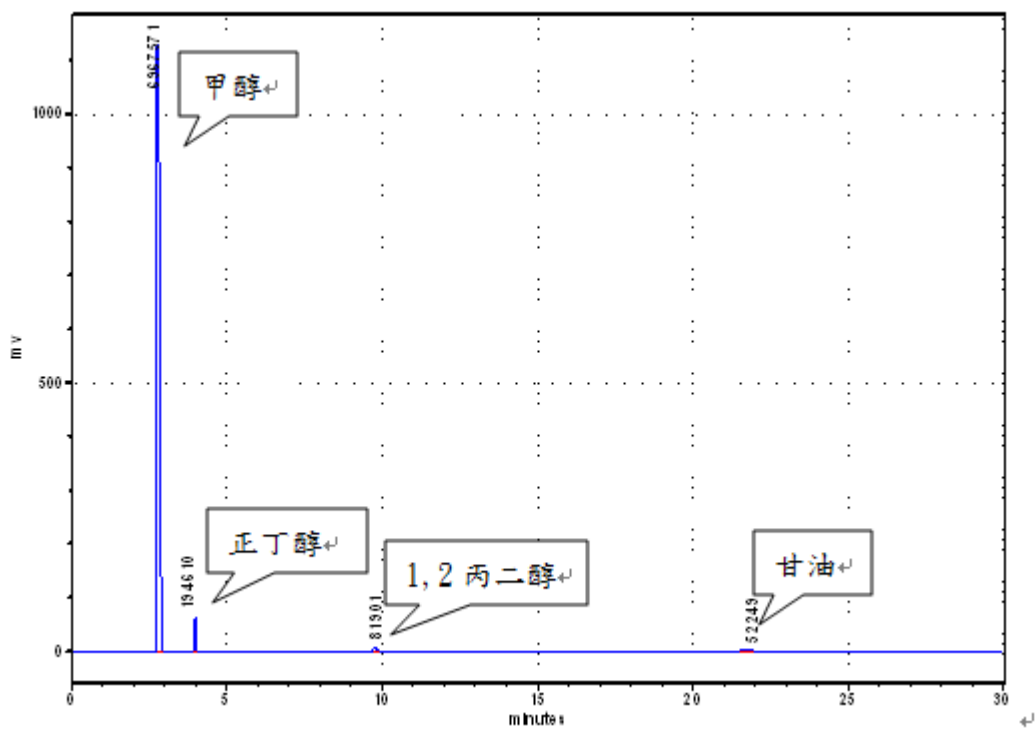


圖 3-7 氣相層析儀滯留時間圖(甘油氫化)。

表 3-10 氣相層析儀滯留時間。

樣品成份	滯留時間(min)
甲醇	2.6
丁醇	3.9
1,2-丙二醇	9.7
甘油	21.7

### 3.5.3 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縱座標，兩者面積比為橫座標，便可得到校正標準曲線，圖 3.5 至圖 3.11 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。



### I. 乳酸乙酯批式反應標準曲線

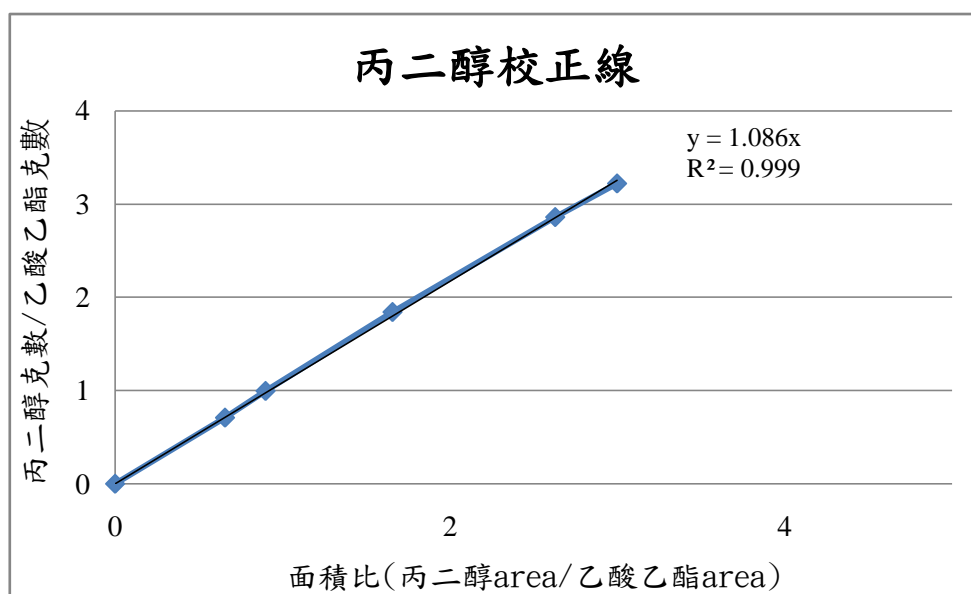


圖 3-8 1,2-丙二醇之標準曲線(GC-2014)。

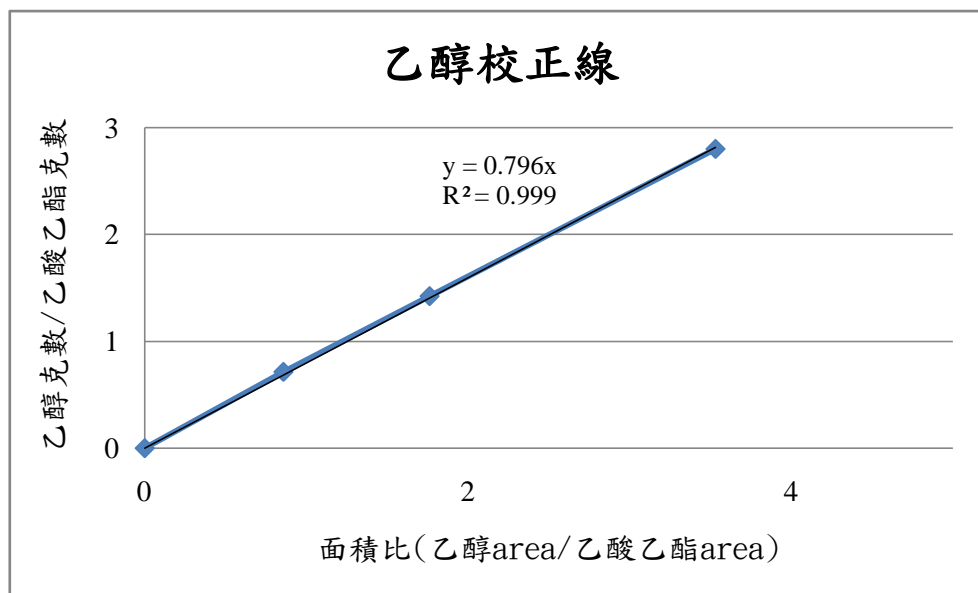


圖 3-9. 乙醇之標準曲線(GC-2014)。

## II. 乳酸乙酯反應標準曲線

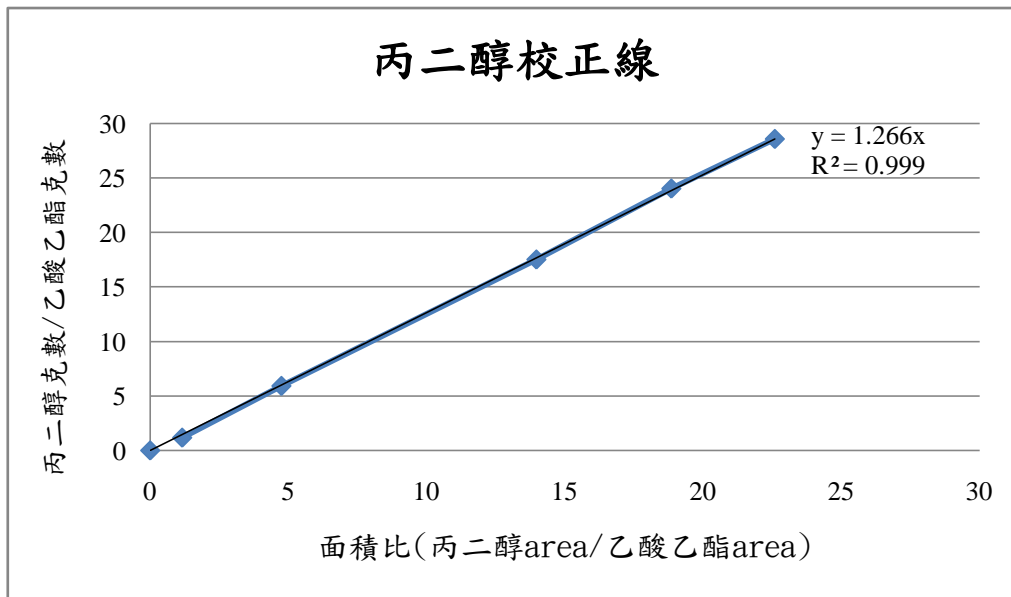


圖 3-10 1,2-丙二醇之標準曲線(GC-2014)。

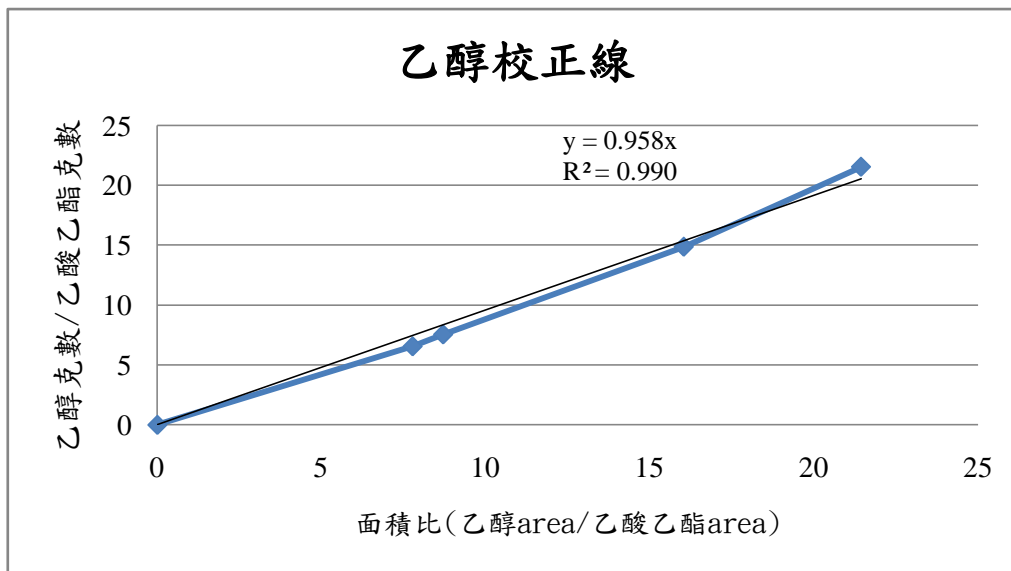


圖 3-11 乙醇之標準曲線(GC-2014)。

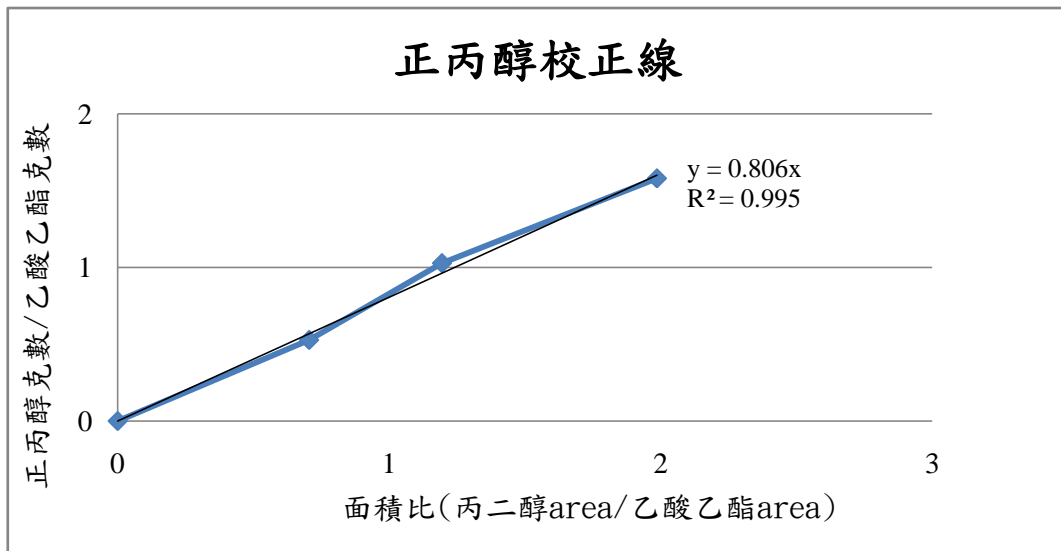


圖 3-12 丙醇之標準曲線(GC-2014)。

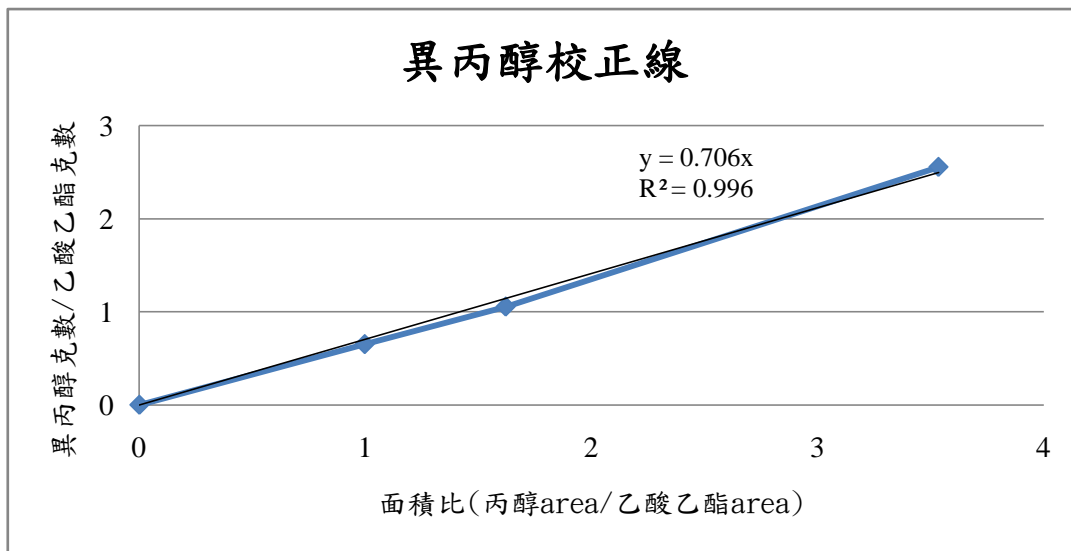


圖 3-13 異丙醇之標準曲線(GC-2014)。

### III. 甘油氫化反應標準曲線

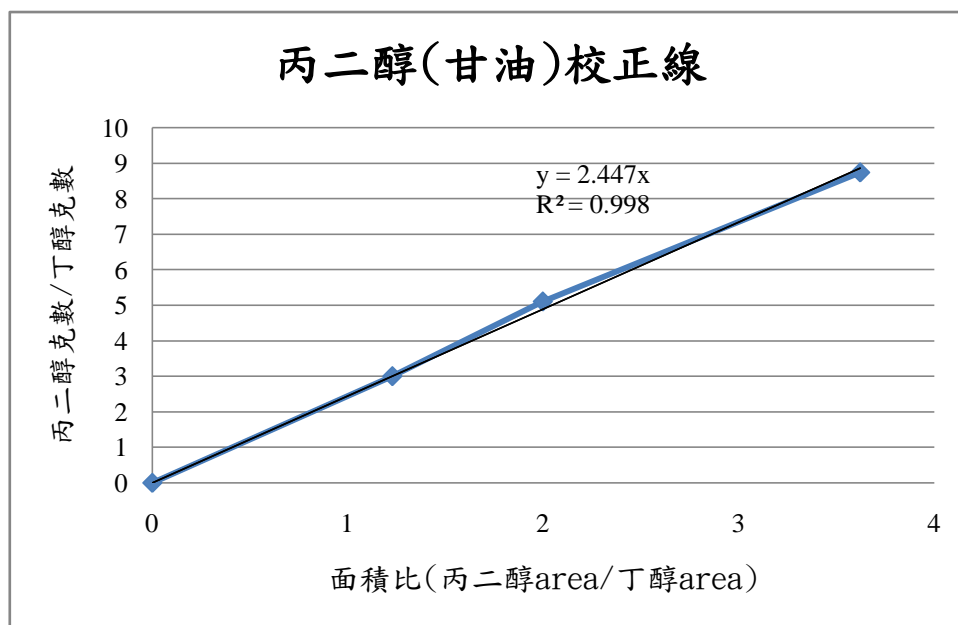


圖 3-14 1,2-丙二醇之標準曲線(GC-17A)。

### 3.6 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (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。

### 3.7 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中心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( PulseProcessor ) 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，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. 定量能力較差所列。

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鏡所附加的特性X光偵測器多採用能量散佈分析儀。

## 3.8 表面積與孔洞分析實驗 (BET)

### 3.8.1 BET 表面積之測定原理

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。而孔徑的大小定則藉由不等量氮氣吸附觸媒的孔洞中，再分別以氮氣填充，由此可得出吸附前後所吸附上去的量，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。



### 3.8.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗

觸媒載體之表面積測定利用 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。

### 3.9 熱重分析儀原理

熱重分析儀為熱分析技術的一種儀器，而熱分析定義是在程序控制溫度下，測量物質之物理性質與溫度關係的技術；而國際熱分析協會(International Conference for thermal Analysis, ICTA)以測定物理量、性質分類共 17 種分析技術，如：熱重法(TGA)，微分熱重法(DTG)及差式掃描熱分析法(DSC)等。

熱重分析具有能夠做程序溫度控制的加熱爐及溫度控制器，樣品置於加熱爐內的一個微天平上，觀察物質在升溫過程中之重量變化；紀錄的熱重量曲線，以質量作為縱座標，溫度或時間做橫座標來做圖。而熱重分析儀可用來研究物質隨溫度變化而產生的物理和化學變化，可連續記錄失重曲線、具有高解析度、靈敏度高及不同狀況、溫度下能簡單且方便量測重量變化。

### 3.10 實驗藥品與儀器

表 3-11 藥品等級與製造商一覽表。

銅鉻觸媒	Copper chromite	STREM CHEMICALS
乳酸乙酯 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	Ethyl L-lactate	TEDIA
正丙醇 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	N-Propyl Alcohol	ECHO
異丙醇 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	I-Propyl Alcohol	ECHO
1,2-丙二醇 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	1,2-Propanediol	ACROS
乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Ethanol	ECHO
乙酸乙酯 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	Ethyl Acetate	TEDIA
甘油 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	Glycerol	SHOWA
甲醇 $\text{CH}_3\text{OH}$	Methanol	ECHO
矽酸四乙酯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	TEOS	SHOWA
硝酸銅(II)三水和物 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	Nitrate trihydrate	SHOWA

表 3-12 氣體與製造商一覽表。

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 <sub>2</sub> + 21%O <sub>2</sub>	Air	東洋氣體
高純氬氣 99.9%	Argon	東洋氣體
液態氮	Liquid nitrogen	晒暉氣體
混合氣 95%Ar+5% H <sub>2</sub>	Mix 95% Argon+5% Hydrogen	東洋氣體

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
溫度探針	Type K	登盈儀器公司
加熱包	A2230HCEB	中美科學
高壓反應系統	4842 ( 600ml )	PARR
電子天平	XB 220A	Precisa
熱風循環烘箱	CDV-60	伸隆
真空烘箱	CVD-30L	CHENGSAANG
高溫爐	SJDF202	森積科技

## 第四章 實驗結果與討論

本研究討論因實驗內容的不同而分成下列三部分：

### I. 批式反應器之乳酸乙酯氫化反應

此部分使用的觸媒為Ru/C觸媒，主要探討四種變因：(1)溫度、(2)時間、(3)壓力、(4)濃度。對丙二醇產率的影響，找出最好的操作條件，並且利用場發式電子顯微鏡(TFT-SEM)，X能量散譜儀 (EDS)、表面積與孔洞分析儀 (BET) 等儀器，對反應前後之觸媒進行分析。

### II. 固定床反應器之乳酸乙酯氫化反應

此部分使用的觸媒為銅鉻觸媒，主要探討的變因有：(1)溫度、(2)進料流量、(3)進料流向、(4)觸媒量、(5)壓力、(6)觸媒粒徑大小。針對這些變因探討其對乳酸乙酯轉化率、丙二醇產率、副產物生成的影響，找出反應之最佳條件。並且利用場發式電子顯微鏡(TFT-SEM)，X能量散譜儀 (EDS)、表面積與孔洞分析儀 (BET) 等儀器。對反應前後之觸媒進行分析，觀察觸媒的變化。

固定床反應器之實驗，持續九小時進料反應，每三小時取樣分析，取反應時間為六~九小時的樣品當最後的結果。

### III. 批式反應器之甘油氫化反應

此部分主要探討變因為：(1)觸媒種類(包括銅鉻觸媒、Cu/SiO<sub>2</sub>觸媒、銅鋅觸媒)(2)觸媒還原溫度(3)反應溫度。利用價值低廉的生質柴油副產物—甘油當反應物來進行氫化反應，並調整觸媒中Cu和SiO<sub>2</sub>間的比例，使用不同銅含量的觸媒進行反應，並且利用場發式電子顯微鏡(TFT-SEM)，X能量散譜儀 (EDS)、表面積與孔洞分析儀 (BET) 等儀器。觀察觸媒的成分，以及其表面積。

## 第一部分：批式反應器之乳酸乙酯氫化反應

### 4-1 反應溫度對乳酸乙酯加氫反應之影響

溫度在動力學中，為一個很重要的變因，它對於反應速率有很大的影響，溫度越高通常轉化率越高。由研究中發現乳酸乙酯加氫反應中，丙二醇產物產率受到了溫度的影響，故針對此特性我們去找出能提供丙二醇最好產率的最佳溫度。

由表 4.1 與圖 4.1 中發現，在反應溫度為 150°C 時，對於 1,2-丙二醇的產率是最好的。反應過程中可能因為水解的關係而會產生部分乳酸，根據文獻指出，乳酸進行氫化反應時，會產生部分的甲烷、乙烷、丙烷等氣體，且反應溫度越高越容易產生出氣體，故由表 4.1 可發現反應溫度在 170°C 時，丙二醇加上乳酸的產率和轉化率之間的差異甚大，推測是因為有部分氣體隨著氫氣洩壓過程而排出。



表 4-1 反應溫度對加氫反應之影響。

溫度(°C)	轉化率(%)	產率(%)		
		1,2-丙二醇	乳酸	乙醇
130	99.99	71.66	13.56	77.02
140	99.99	81.36	10.14	71.85
150	99.99	82.65	9.27	95.05
160	99.99	77.82	7.64	71.18
170	99.99	53.77	21.28	67.45

實驗條件

反應時間 : 6 Hr

壓力 : 1300psi

觸媒 : Ru/C

觸媒量: 1 g

反應液濃度 : 0.55M 乳酸乙酯水溶液

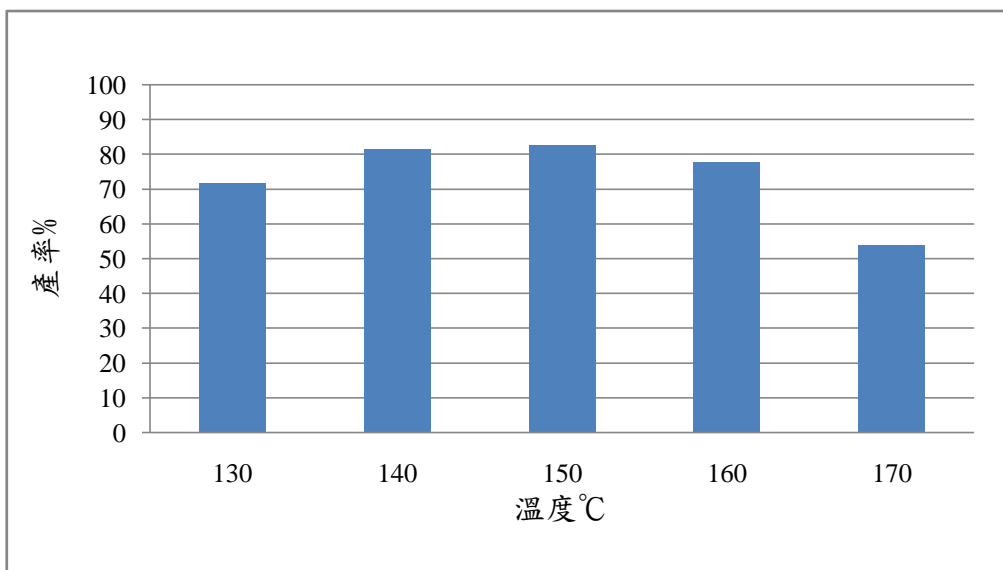


圖 4-1 溫度對於 1,2-丙二醇產率之影響。

## 4-2 反應時間對乳酸乙酯加氫反應之影響

本節主要探討反應時間對於批式氫化反應的影響，反應時間關係到氫化反應是否已經平衡穩定，以及過程中是否會有一些中間產物的生成；由圖 4.2 中會發現，反應時間四小時 1,2-丙二醇產率 57.92%，反應時間六小時 1,2-丙二醇產率可達到 82.65%，兩者相差甚大，推測反應時間為四小時未達到穩定，反應十小時產率為 85.77%及反應二十小時 87.18%相差並不大，推測反應已經趨近於穩定。

表 4-2 批式反應時間對加氫反應之影響。

時間(Hr)	轉化率(%)	產率(%)		
		1,2-丙二醇	乳酸	乙醇
4	99.98	57.92	20.35	57.20
6	99.68	82.65	9.27	95.05
10	99.90	85.77	8.98	79.01
20	99.66	87.18	9.12	85.57

### 實驗條件

反應溫度 : 150 °C

壓力 : 1300psi

觸媒 : Ru/C

觸媒量: 1 g

反應液濃度 :0.55M 乳酸乙酯水溶液

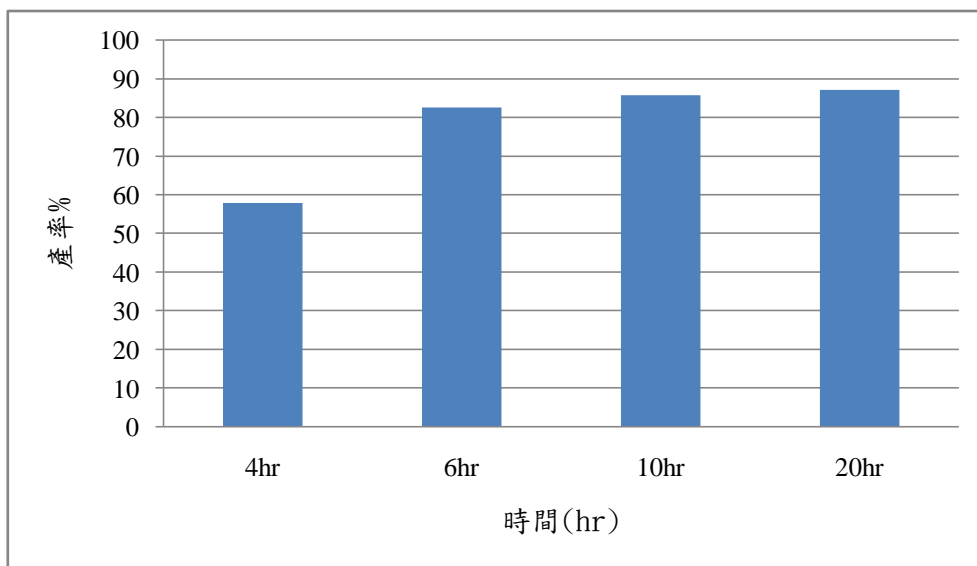


圖 4-2 反應時間對於 1,2-丙二醇產率之影響。

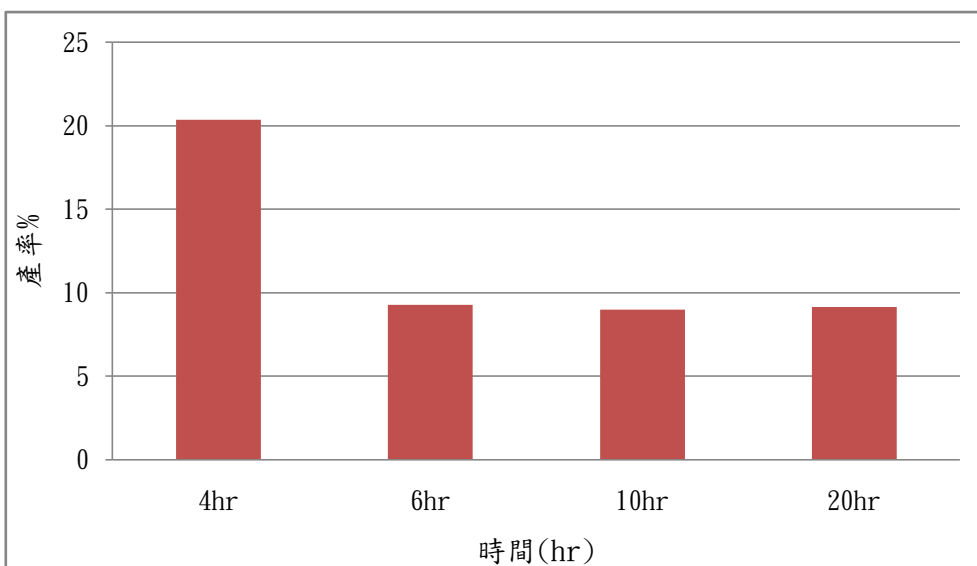


圖 4-3 反應時間對於乳酸產率之影響。

### 4-3 氣體壓力對乳酸乙酯加氫反應之影響

氣體壓力會直接影響了氫化反應成效的好壞，氣體壓力太低會造成產物生成率不好，氣體壓力太高，除了增加生產成本外，對於實驗安全上也增加了風險，甚至過度反應會增加副產物的產生；故在此節我們利用三種不同的壓力來比較其產物之產率，結果如表 4.3 及圖 4.4、4.5 所示。由數據顯示，氣體壓力增加，丙二醇產率增加，故氣體壓力越大，使得加氫反應效果越好。

表 4-3 批式反應壓力對加氫反應之影響。

壓力(Psi)	轉化率(%)	產率(%)		
		1,2-丙二醇	乳酸	乙醇
800	99.99	54.72	14.85	60.92
1000	99.99	70.88	9.89	63.26
1300	99.68	82.65	9.27	95.05

#### 實驗條件

反應溫度 : 150 °C

時間 : 6Hr

觸媒 : Ru/C

觸媒量 : 1g

反應液濃度 : 0.55M 乳酸乙酯水溶液

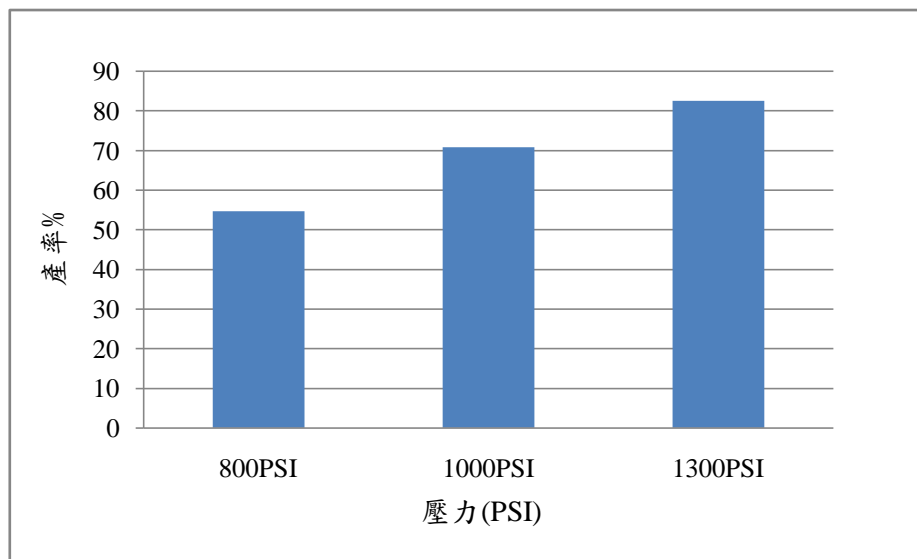


圖 4-4 壓力對於 1,2-丙二醇產率之影響。

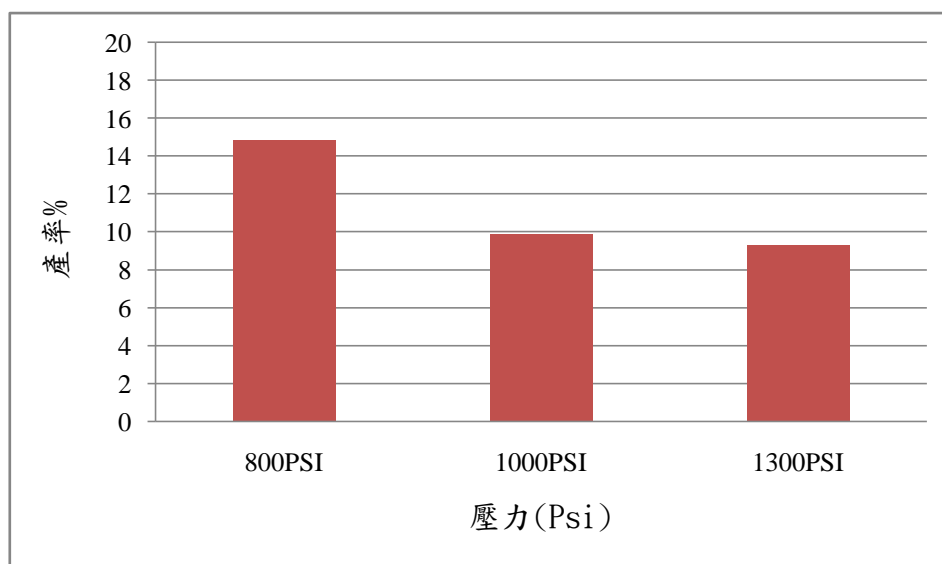


圖 4-5 壓力對於乳酸產率之影響。

#### 4-4 反應液濃度對乳酸乙酯加氫反應之影響

在本節利用四種濃度分別為 0.275M、0.55M、1.16M、3.6M 的四種乳酸乙酯水溶液探討濃度對於催化效果的影響。

由表 4.4 及圖 4.6 會發現乳酸乙酯水溶液的濃度越高，1,2-丙二醇的產率會越低，催化效果會變差，推測可能因為是 Ru/C 中的活性點無法完全的催化高濃度乳酸乙酯水溶液的氫化反應，故只適合在低濃度的反應液進行催化。圖 4.7 比較濃度為 0.275M、0.55M 的乳酸乙酯水溶液之丙二醇產率，在相同的溫度及壓力條件下，濃度為 0.275M 的產率高於 0.55M 的產率。

表 4-4 批式反應液濃度對加氫反應之影響。

濃度(M)	丙二醇 選擇率(%)	產率(%)		
		1,2-丙二醇	乳酸	乙醇
0.275	89.97	89.97	4.06	71.35
0.550	82.91	82.64	9.27	95.05
1.160	61.98	61.91	24.36	57.42
3.600	44.62	43.30	38.44	64.70

實驗條件

反應溫度 : 150 °C

時間 : 6Hr

觸媒 : Ru/C

觸媒量: 1 g

反應壓力 : 1300Psi

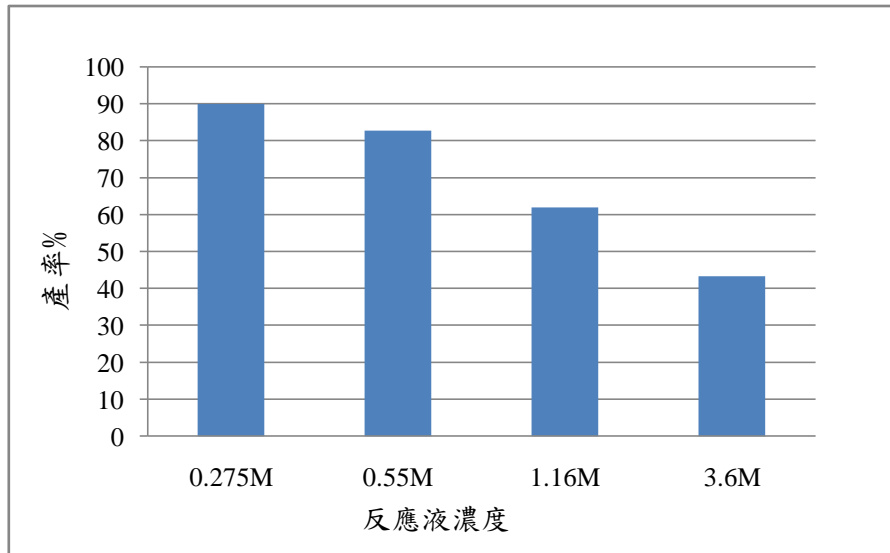


圖 4-6 濃度對於 1,2-丙二醇產率之影響。

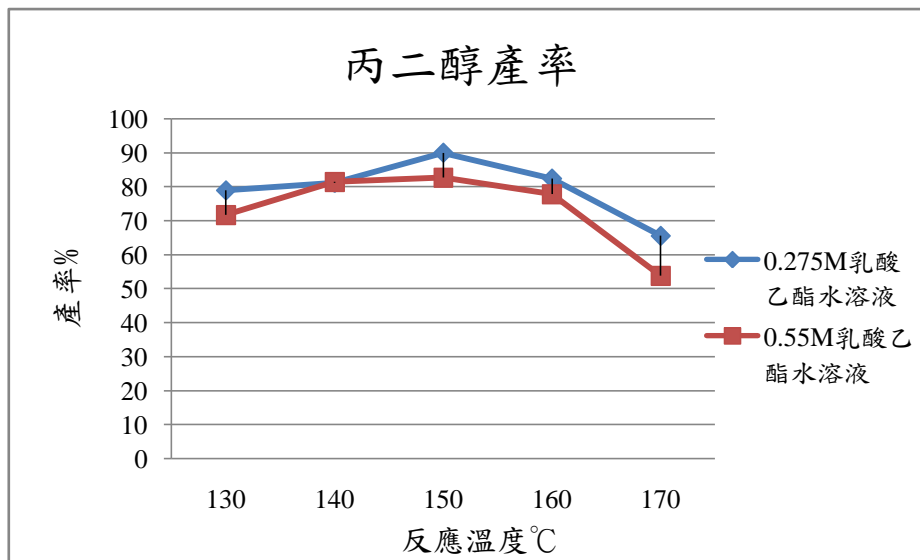


圖 4-7 濃度對於 1,2-丙二醇產率之影響。





表 4-5 溫度對加氫反應之影響(進料流速 2.33ml/hr)。

溫度(°C)	轉化率(%)	反應速率 (mole/g*h)	產率(%)			
			1,2-丙二醇	正丙醇	異丙醇	乙醇
180	79.76	0.001621	65.95	0.98	0.028	61.41
190	99.06	0.002013	81.03	1.97	0.12	79.33
200	98.34	0.001998	84.89	5.00	0.85	72.77
210	99.85	0.002029	64.44	10.25	3.85	91.02

表 4-6 溫度對加氫反應之影響(進料流速 3.17ml/hr)。

溫度(°C)	轉化率(%)	反應速率 (mole/g*h)	產率(%)			
			1,2-丙二醇	正丙醇	異丙醇	乙醇
180	78.53	0.002171	61.78	1.30	0	58.10
190	98.99	0.002737	78.91	4.99	0.64	81.17
200	99.63	0.002754	82.02	4.47	0.7	77.44
210	99.91	0.002762	79.26	7.88	1.77	74.95

表 4-7 溫度對加氫反應之影響(進料流速 4.33ml/hr)。

溫度(°C)	轉化率(%)	反應速率 (mole/g*h)	產率(%)			
			1,2-丙二醇	正丙醇	異丙醇	乙醇
180	52.64	0.001988	35.15	0.43	0	38.10
190	72.41	0.002734	51.05	1.00	0.03	62.32
200	94.74	0.003578	76.64	5.26	0.79	77.92
210	97.94	0.003698	70.36	4.41	0.32	78.33

#### 實驗條件

進料流向 : 由上往下

時間: 9Hr

觸媒 : 銅鉻觸媒

觸媒量: 50 克

反應壓力 : 800Psi

氫氣流量:300ml/min

進料流量 2.33ml/hr 時，發現轉化率隨著溫度升高而增加，但是其副產物丙醇的量也會隨著溫度的上升而增加，如圖 4.8、4.9 所示，在溫度為 210°C 時可看出丙醇量明顯的增加，是因為 1,2-丙二醇過度氫化的關係，而形成了副產物-正丙醇、異丙醇。

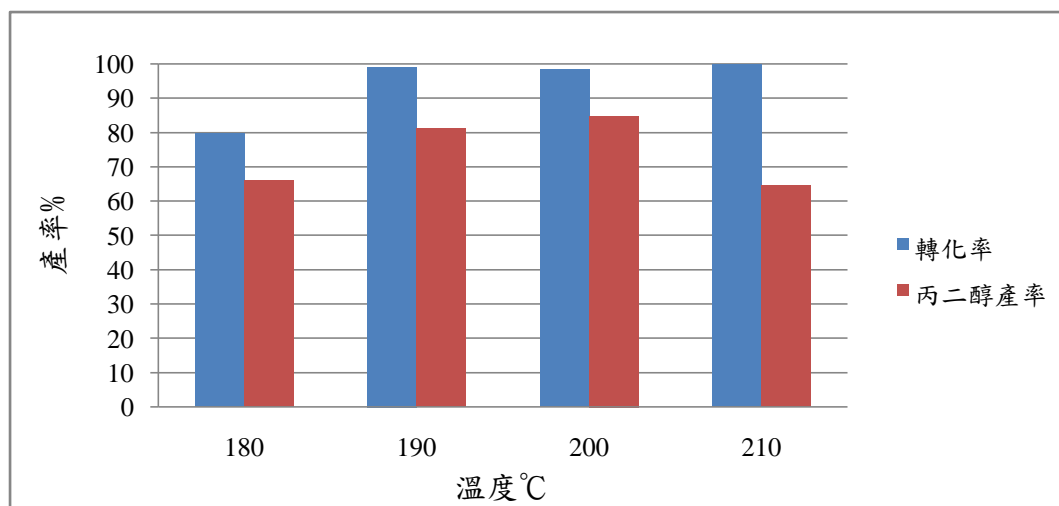


圖 4-8 溫度對於 1,2-丙二醇產率之影響。※(進料流速 2.33ml/hr)

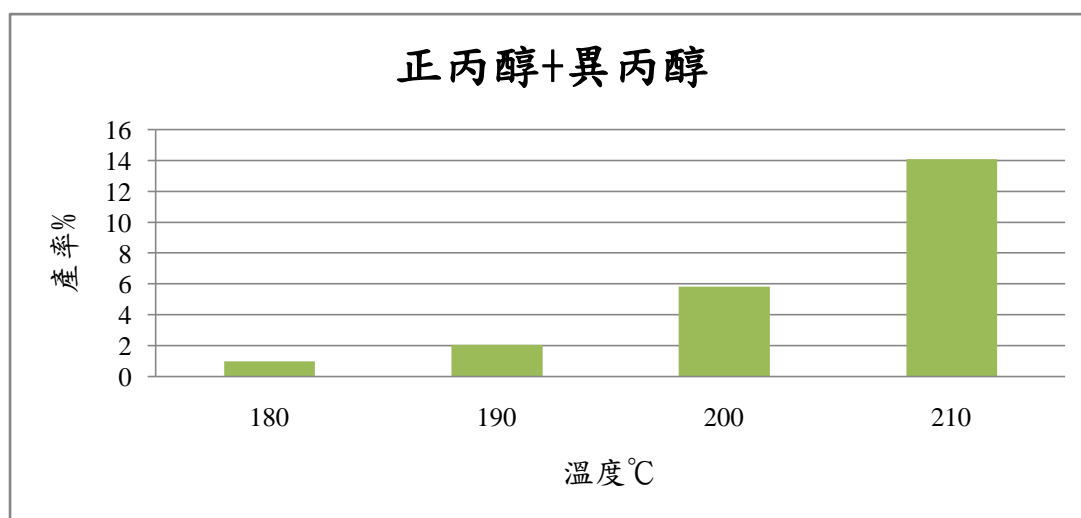


圖 4-9 溫度對於副產物產率之影響。※(進料流速 2.33ml/hr)

#### 4-6 固定床反應中進料流量對乳酸乙酯加氫反應之影響

由上一章節得知在固定床反應中，乳酸乙酯加氫反應的最佳溫度為 200°C，在此章節我們探討在最佳反應溫度 200°C 下，不同的流量對於 1,2-丙二醇產率的影響，一般而言，進料流量增加，反應物的轉化率會降低，產物產率也會降低，因為相同的觸媒量，去催化少量的反應物會比相對的去催化大量的反應物效果來的更好。

##### (A) 進料方向為由上往下流動系統

表 4.8 及圖 4.10、4.11 為進料方向為由上往下流動之小流量系統的實驗數據，由此實驗數據可證明進料流量增加，反應物的轉化率降低，產物產率亦降低。

表 4-8 進料流量對加氫反應之影響。

進料流量 (ml/hr)	轉化率(%)	產率(%)			
		1,2-丙二醇	正丙醇	異丙醇	乙醇
2.33	98.34	84.89	5.00	0.85	72.77
3.17	99.63	82.01	4.47	0.7	77.44
4.33	94.74	76.63	5.26	0.79	78.33

##### 實驗條件

進料流向：由上往下

時間：9Hr

觸媒：銅鉻觸媒

觸媒量：50 克

反應壓力：800Psi

氫氣流量：300ml/min

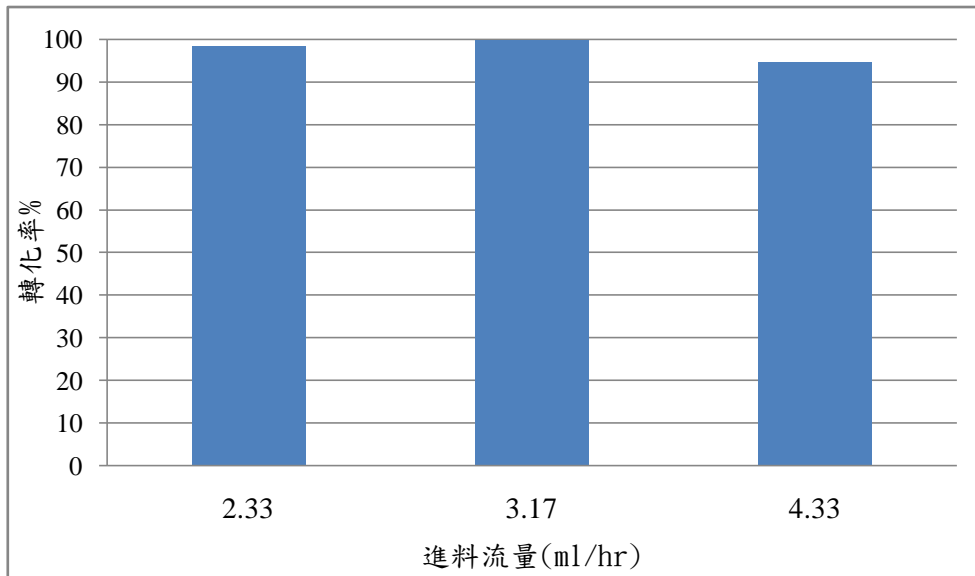


圖 4-10 進料流量對於乳酸乙酯轉化率之影響。

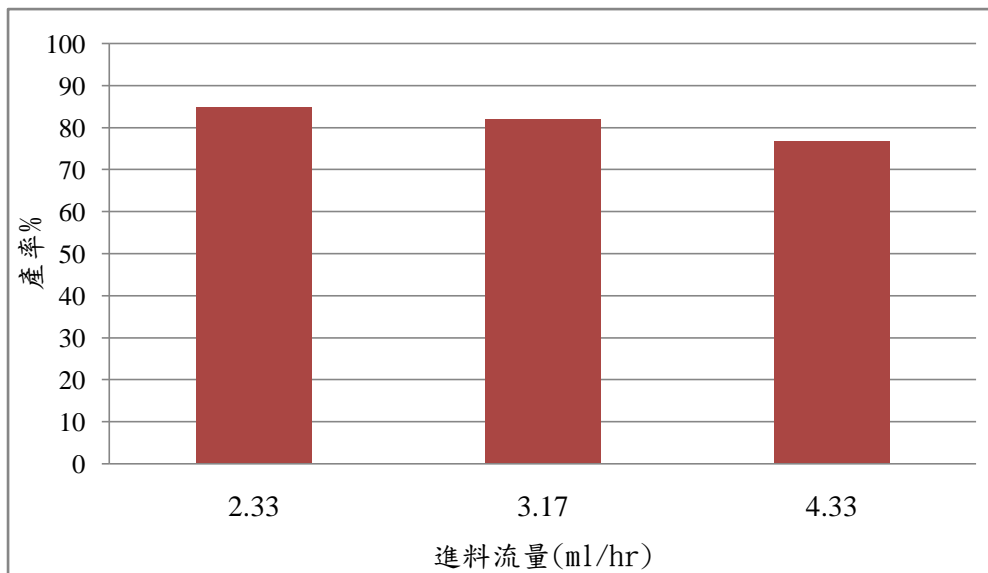


圖 4-11 進料流量對於 1,2-丙二醇產率之影響。

## (B) 進料方向為由下往上流動系統

表 4.9 為觸媒量 10 克，壓力 400psi 所得到之實驗結果，圖 4.12、4.13 很明顯可看出進料流量越小，反應物的轉化率以及產物的產率會越高。表 4.10 為壓力增大為 800psi 所得到之實驗結果，因為壓力較大的關係，所以進料流量對於轉化率以及產率的影響較不明顯，但其副產物正丙醇和異丙醇的產率就有明顯的變化，如圖 4.14、4.15 所示。

表 4-9 流量對加氫反應之影響(400Psi)。

流量(ml/hr)	轉化率(%)	反應速率 (mole/g*h)	產率(%)			
			1,2-丙二醇	正丙醇	異丙醇	乙醇
3.17	96.23	0.002660	90.23	2.39	1.2	77.75
4.33	93.24	0.003521	86.50	1.32	0.52	82.76
7.5	86.14	0.005541	84.71	1.19	0.34	73.95
8.5	87.20	0.006191	83.52	0.93	0.36	70.45
10	90.29	0.007326	84.01	0.96	0.45	75.98
13	77.28	0.008679	76.55	0.70	0.24	77.13
15.5	77.91	0.009243	68.38	0.62	0.20	66.05

### 實驗條件

進料流向：由下往上

觸媒量：10 克

反應壓力：400Psi

氫氣流量:1800ml/min

表 4-10 流量對加氫反應之影響(800Psi)。

流量(ml/hr)	轉化(%)	反應速率 (mole/g*h)	產率(%)			
			1,2-丙二醇	正丙醇	異丙醇	乙醇
7.5	96.50	0.006312	90.94	1.91	1.32	78.93
8.5	99.52	0.007377	91.39	1.31	0.88	81.02
10	99.06	0.008639	89.27	1.08	0.67	80.95
13	95.26	0.010800	87.2	0.96	0.55	75.84
15.5	96.97	0.013108	88.89	0.83	0.51	77.28

實驗條件

進料流向 : 由下往上

觸媒量 : 10 克

反應壓力 : 800Psi

氫氣流量:1800ml/min

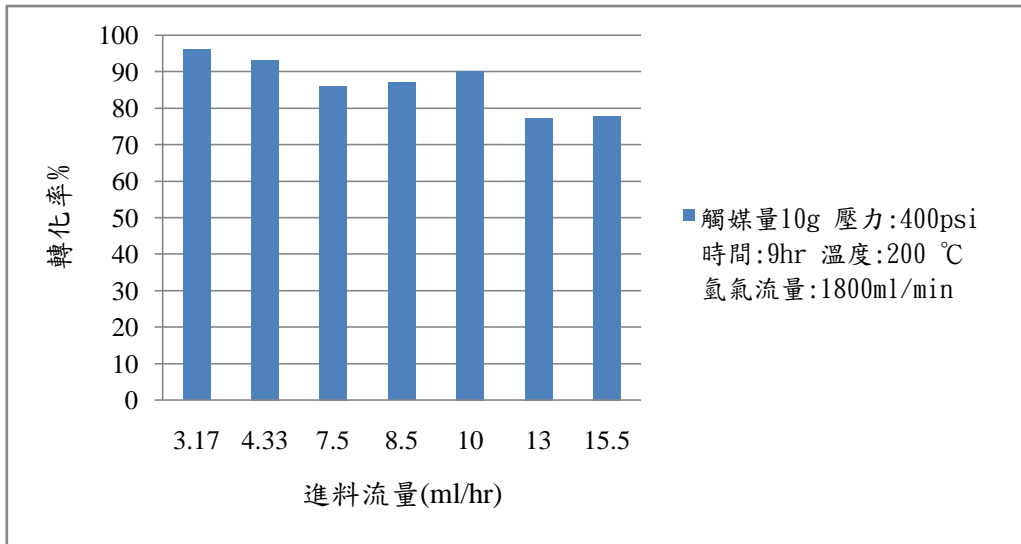


圖 4-12 進料流量對於乳酸乙酯轉化率之影響。

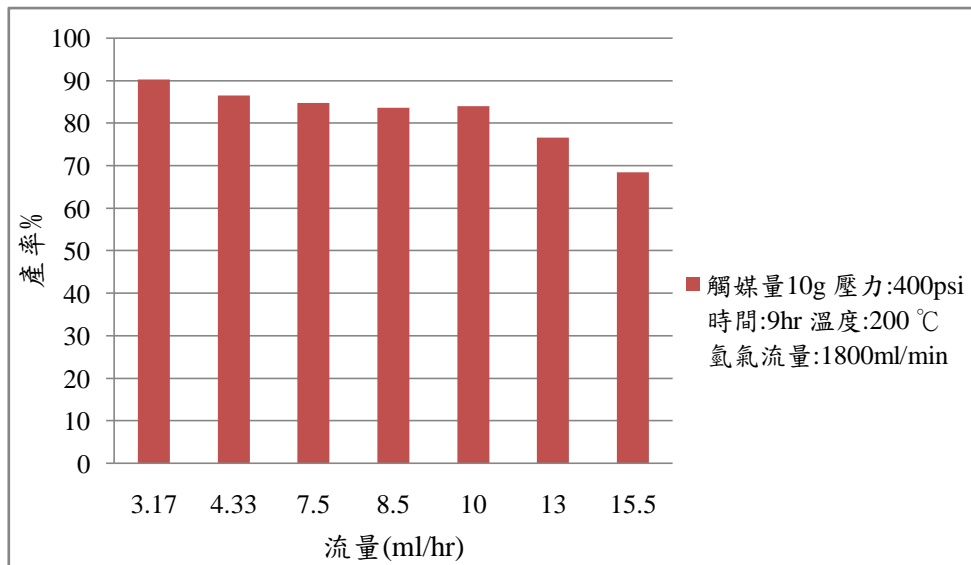


圖 4-13 進料流量對於丙二醇產率之影響。



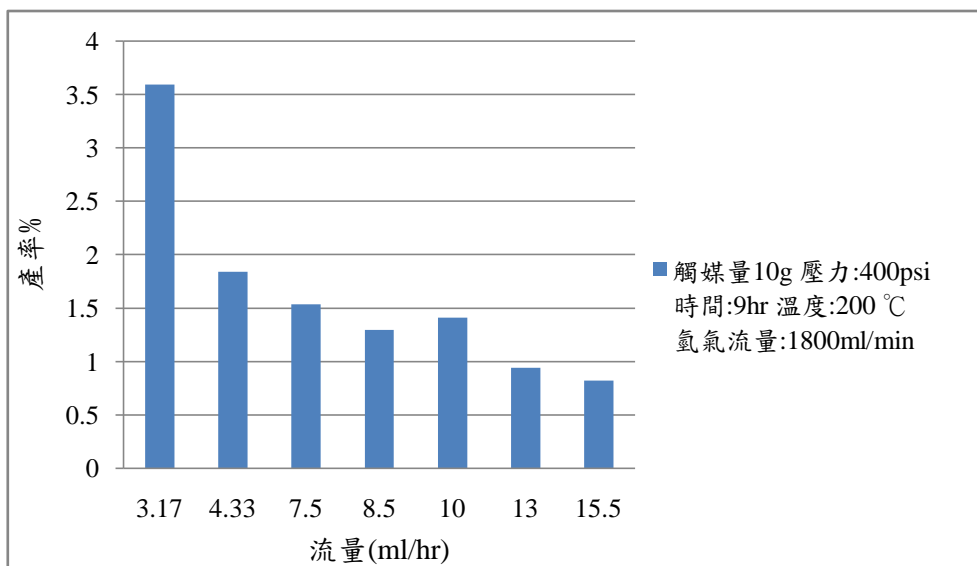


圖 4-14 進料流量對於副產物(正丙醇加異丙醇)產率之影響(400Psi)。

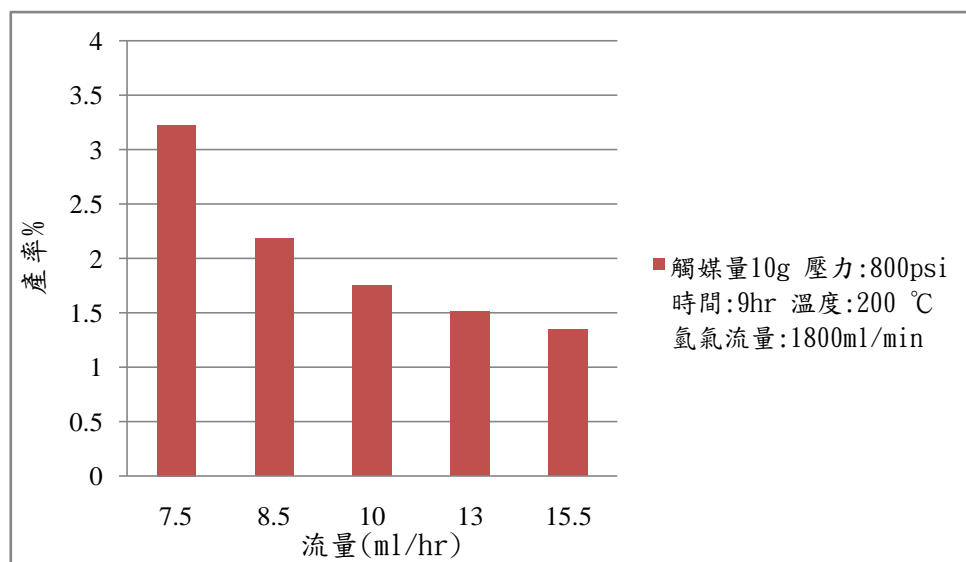


圖 4-15 進料流量對於副產物(正丙醇加異丙醇)產率之影響(800Psi)。

#### 4-7 固定床反應中進料方向改變對加氫反應之影響

本章節開始我們將固定床反應器的進料方向，由原本的由上端往下端流動，改為進料方向由下端往上端流動，氫氣進口方向跟著改變；在溫度 200°C 下反應，探討兩種不同進料流向對於產率的影響。我們推測由上端往下端進料因為有重力影響，反應液在觸媒中的滯留時間會比進料方向由下端往上端流動的時間為短，故氫化的效果進料方向由下往上的效果會比由上往下的效果來得要好。因氫氣出口流量太小會造成反應液及產物容易阻塞在固定床管柱內的關係，故我們將氫氣流量由原本的 300ml/min 調整為 3000ml/min，且將進口流量變大 8.50ml/hr。

表 4-11 進料方向不同對加氫反應之影響。

進料流量 (ml/hr)	轉化率 (%)	氫氣流量 (ml/min)	產率(%)			
			1,2-丙二醇	正丙醇	異丙醇	乙醇
4.33	94.74	300	76.64	5.26	0.79	77.92
8.50	99.49	3000	81.65	3.98	2.43	71.59

※進料流量 4.33ml/hr 為由上往下流動

※進料流量 8.50ml/hr 為由下往上流動

#### 實驗條件

溫度 : 200°C

時間 : 9Hr

觸媒 : 銅鉻觸媒 50 克

反應壓力 : 800Psi

藉由上一章節的結論得知，相同的觸媒量、溫度、壓力下，產物的產率會隨進料流量之減少而增加，理論上來說進料流量為 4.33 ml/hr 時的 1,2-丙二醇的產率要比流量為 8.50 ml/hr 時的產率還高，但由表 4.11 及圖 4.16 可看到產率卻與我們的預測結果相反，推測這是因為進料方向改變的關係，造成了反應物在觸媒內的滯留時間增加，由此可得知，進料方向會直接的影響到產物的產率。

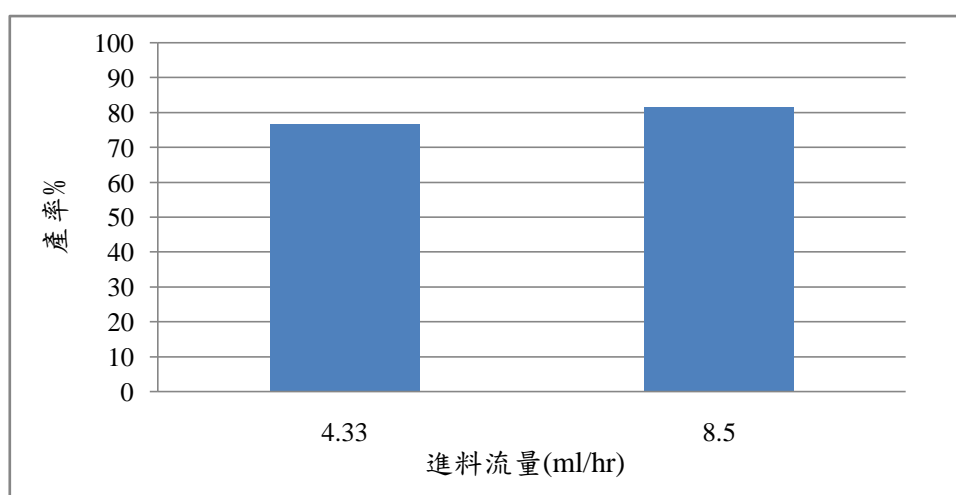


圖 4-16 進料流量以及進料方向對於 1,2-丙二醇產率之影響。

#### 4-8 固定床反應中觸媒量對乳酸乙酯加氫反應之影響

在本章節探討在相同的溫度、壓力及氫氣流量條件下，改變觸媒量對於乳酸乙酯氫化反應的影響，使用的觸媒量為 25 克及 10 克。由表 4.12、4.13 及圖 4.17、4.18 可看出，觸媒量為 25 克和 10 克時轉化率以及產率相差不大，產率最高可達 92 %;在工業上為了減少成本，往往會注意觸媒的使用量，以及其老化速度，在此我們發現了觸媒量的使用可以再從原本的 25 克減少為 10 克，並且不影響其產率。

表 4-12 25 克觸媒對加氫反應之影響。

流量(ml/hr)	轉化率(%)	反應速率 (mole/g*h)	產率(%)			
			1,2-丙二醇	正丙醇	異丙醇	乙醇
7.5	98.40	0.002574	92.10	1.97	1.18	78.83
8.5	96.48	0.002861	89.84	1.95	1.12	77.80
10	98.05	0.003420	90.94	1.79	1.05	78.47
13	98.81	0.004481	91.57	1.38	0.84	73.28
15.5	99.25	0.005366	87.42	0.96	0.9	75.84

#### 實驗條件

溫度 :200°C

時間:9Hr

觸媒 :銅鉻觸媒

進料方向:由下往上

反應壓力 :800Psi

表 4-13 10 克觸媒量對加氫反應之影響。

流量(ml/hr)	轉化率(%)	反應速率 (mole/g*h)	產率(%)			
			1,2-丙二醇	正丙醇	異丙醇	乙醇
7.5	96.50	0.006312	90.94	1.91	1.32	78.93
8.5	99.52	0.007377	91.39	1.31	0.88	81.02
10	99.06	0.008639	89.27	1.08	0.67	80.95
13	95.26	0.010800	87.2	0.96	0.55	75.84
15.5	96.97	0.013108	88.89	0.83	0.51	77.28

實驗條件

溫度 :200°C

時間 :9Hr

觸媒 :銅鉻觸媒

進料方向:由下往上

反應壓力 :800Psi

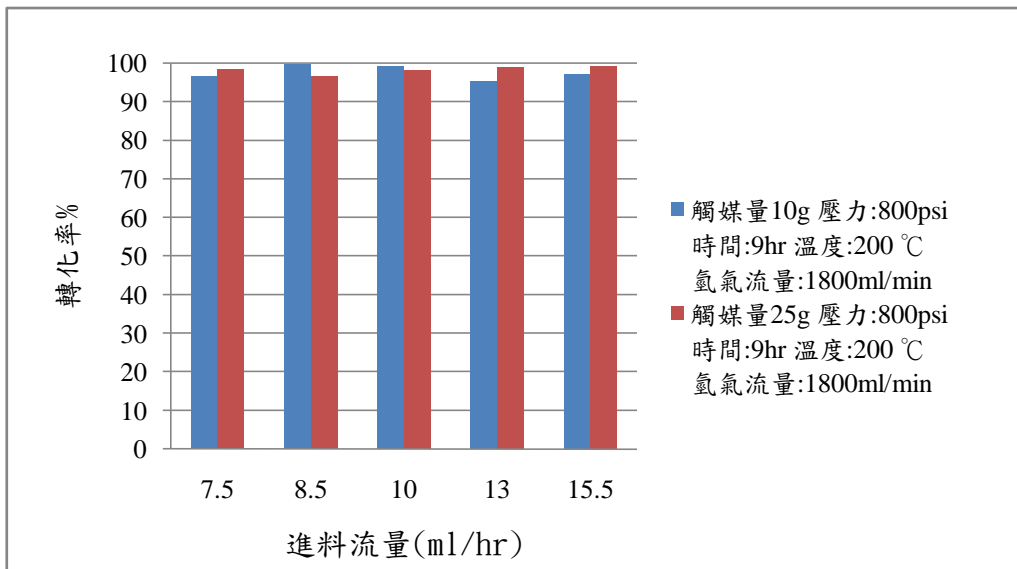


圖 4-17 觸媒量對於乳酸乙酯轉化率之影響。

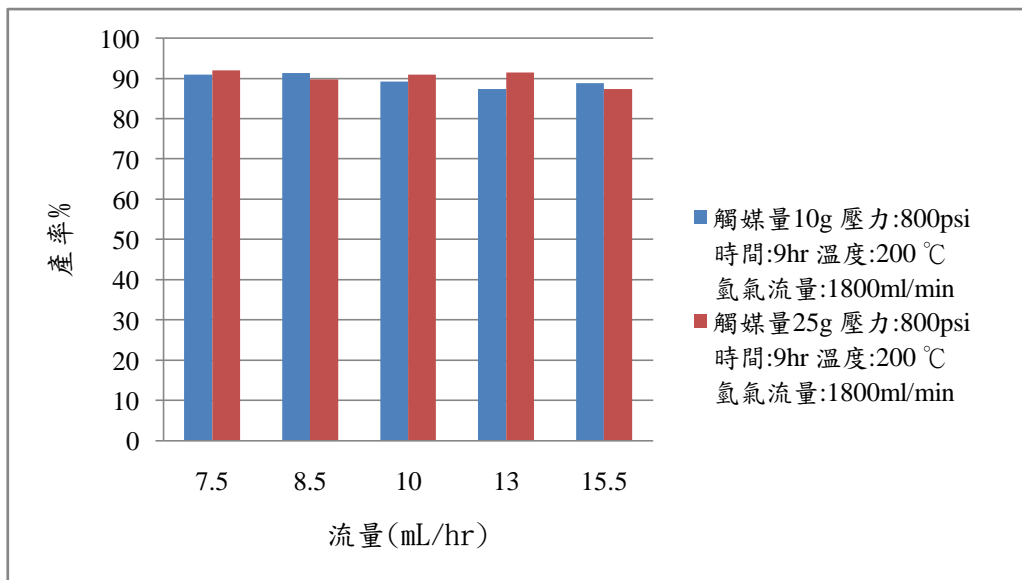


圖 4-18 觸媒量對於 1,2-丙二醇產率之影響。

由圖 4.19 中可得知觸媒量和副產物的生成率的關係，觸媒量增加，副產物產率增加，是因為觸媒越多越容易進行氫化反應，造成了過度氫化使得 1,2-丙二醇變成了正丙醇以及異丙醇。

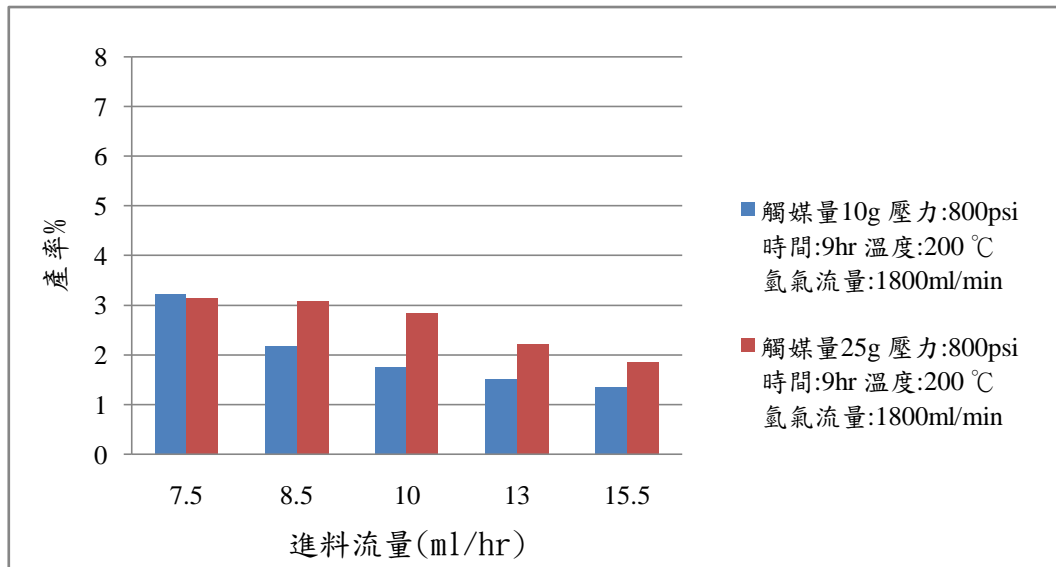


圖 4-19 觸媒量對於副產物(正丙醇加異丙醇)產率之影響。

#### 4-9 固定床反應中壓力對乳酸乙酯加氫反應之影響

本章節探討在固定溫度、固定觸媒量 10 克、固定氫氣流量的條件下，探討不同壓力下，對於轉化率以及產物產率的影響關係。預測實驗結果，壓力越高對於氫化催化效果會越好，由表 14、15 及圖 20、21 可發現壓力降低，轉化率以及產物的產率降低，在大流量時最為明顯，故由實驗數據所得到的結果和我們一開始的預測完全符合。

表 4-14 壓力(400psi)對加氫反應之影響。

流量(ml/hr)	轉化率(%)	反應速率 (mole/g*h)	產率(%)			
			1,2-丙二醇	正丙醇	異丙醇	乙醇
7.5	86.14	0.005634	84.71	1.19	0.34	73.95
8.5	87.20	0.006464	83.52	0.93	0.36	70.45
10	90.29	0.007874	84.01	0.96	0.45	75.98
13	77.28	0.008761	76.55	0.70	0.24	77.13
15.5	77.91	0.010531	68.38	0.62	0.20	66.05

#### 實驗條件

溫度 :200°C

時間 :9Hr

觸媒 :銅鉻觸媒 10 克

進料方向:由下往上

反應壓力 :400Psi

氫氣流量:1800ml/min



表 4-15 壓力(800psi)對加氫反應之影響。

流量(ml/hr)	轉化率(%)	反應速率 (mole/g*h)	產率(%)			
			1,2-丙二醇	正丙醇	異丙醇	乙醇
7.5	96.50	0.006312	90.94	1.91	1.32	78.93
8.5	99.52	0.007377	91.39	1.31	0.88	81.02
10	99.06	0.008639	89.27	1.08	0.67	80.95
13	95.26	0.010800	87.2	0.96	0.55	75.84
15.5	96.97	0.013108	88.89	0.83	0.51	77.28

實驗條件

溫度 :200°C

時間:9Hr

觸媒 :銅鉻觸媒 10 克

進料方向:由下往上

反應壓力 :800Psi

氫氣流量:1800ml/min

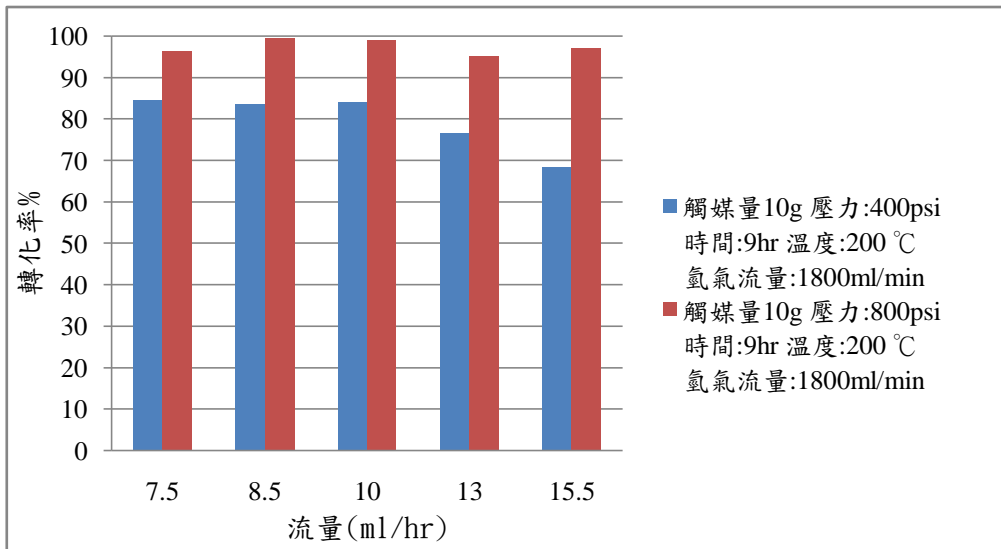


圖 4-20 壓力不同對於乳酸乙酯轉化率之影響。

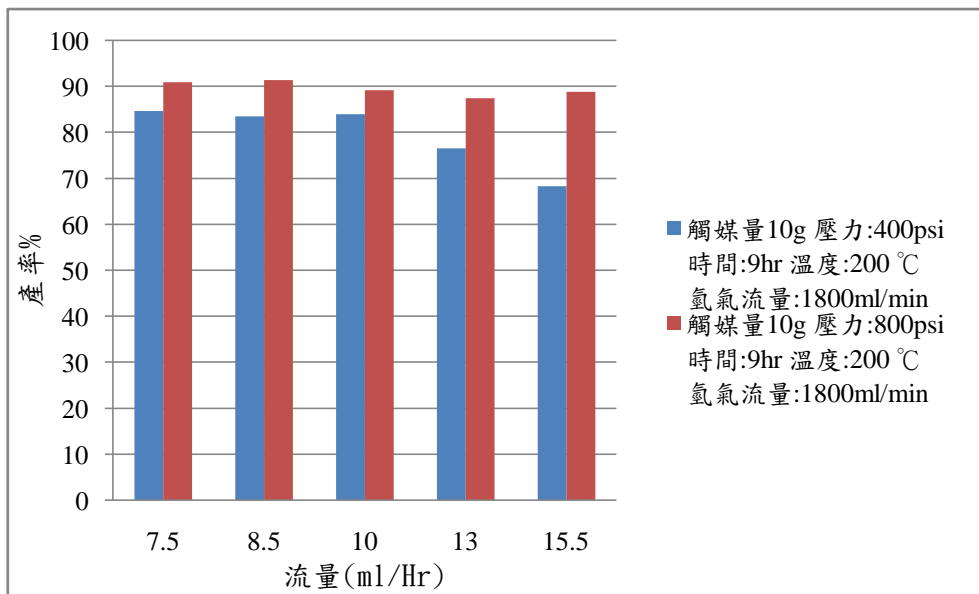


圖 4-21 壓力不同對於 1,2-丙二醇產率之影響。

由上實驗數據得知壓力和轉化率及產率成正值得關係，故推測壓力越大副產物生成量增加。由圖 4.22 得知我們的預測結果相符，壓力增加，副產物的產率也會跟著增加，是因為壓力也是促使過度氫化的一個原因之一。

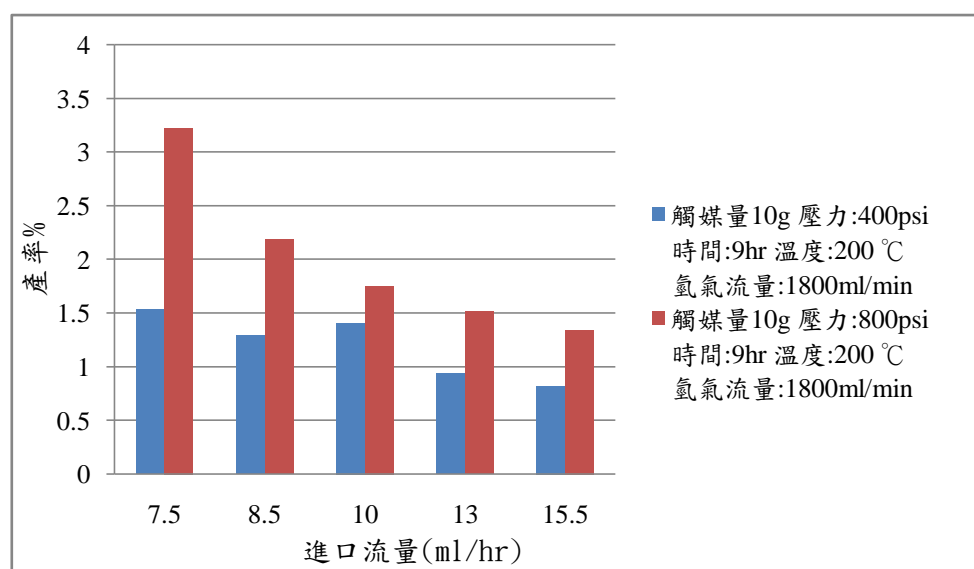


圖 4-22 壓力不同對於副產物產率之影響。

#### 4-10 固定床反應中觸媒顆粒大小對乳酸乙酯加氫反應影響

此章節探討銅鉻觸媒顆粒大小的改變，將原本的整顆完整的觸媒(直徑:3.23mm 長度:3.42mm)壓碎，利用篩子進行顆粒大小篩選，將觸媒顆粒通過 12mesh 的篩子，取 24mesh 停留在篩子上的觸媒進行固定床反應。實驗數據如表 4.16 及 4.17 所示，由此二表以及圖 4.23、4.24 及 4.25 可得知，粒徑減小增加了反應液接觸觸媒的面積，使得產物的產率增加。圖 4.25 可發現粒徑大小的不同，對副產物的丙醇的生成影響不大，副產物主要影響的變因，還是以進料流量的大小為主。

表 4-16 粒徑大小(未壓碎)對加氫反應之影響。

流量(ml/hr)	轉化率(%)	反應速率 (mole/g*h)	產率(%)			
			1,2-丙二醇	正丙醇	異丙醇	乙醇
7.5	86.14	0.005634	84.71	1.19	0.34	73.95
15.5	77.92	0.010533	68.38	0.62	0.20	66.04

表 4-17 粒徑大小(12 mesh 至 24mesh 之間)對加氫反應之影響。

流量(ml/hr)	轉化率(%)	反應速率 (mole/g*h)	產率(%)			
			1,2-丙二醇	正丙醇	異丙醇	乙醇
7.5	97.80	0.006397	93.45	0.95	0.55	87.98
15.5	88.46	0.011957	81.15	0.54	0.19	78.37

## 實驗條件

溫度 :200°C

時間 :9Hr

觸媒 :銅鉻觸媒 10 克

進料方向:由下往上

反應壓力 :400Psi

氫氣流量:1800ml/min

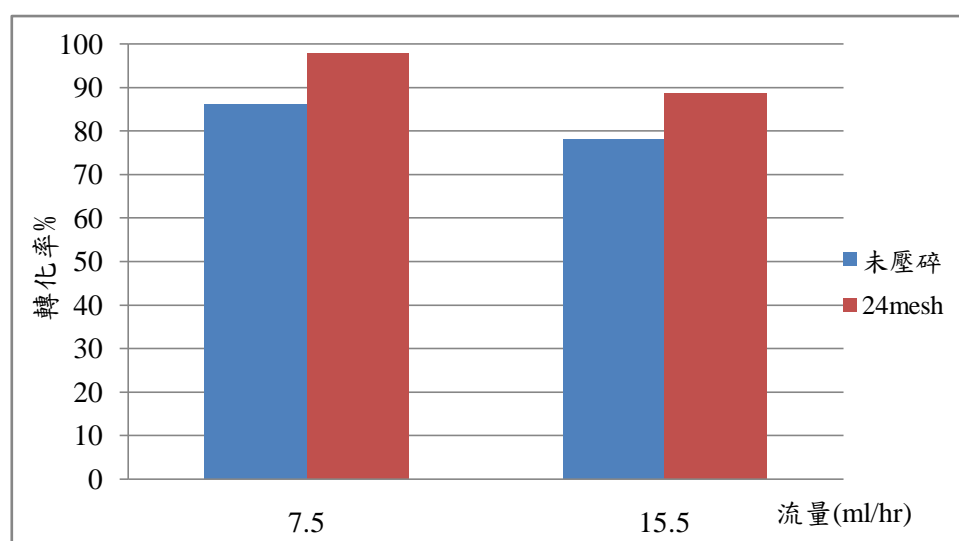


圖 4-23 粒徑大小對於加氫反應轉化率之影響。

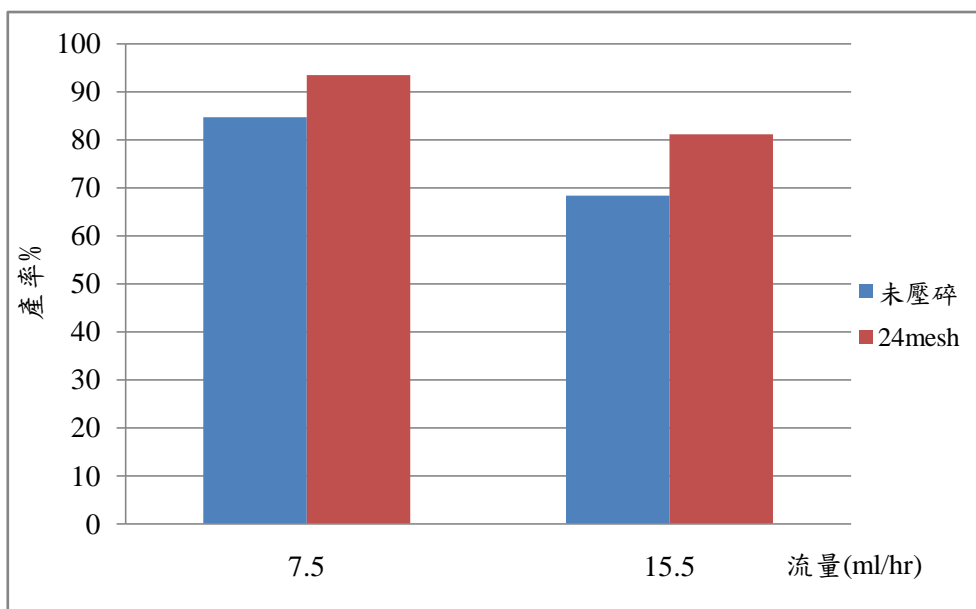


圖 4-24 粒徑大小對於加氫反應產率之影響。

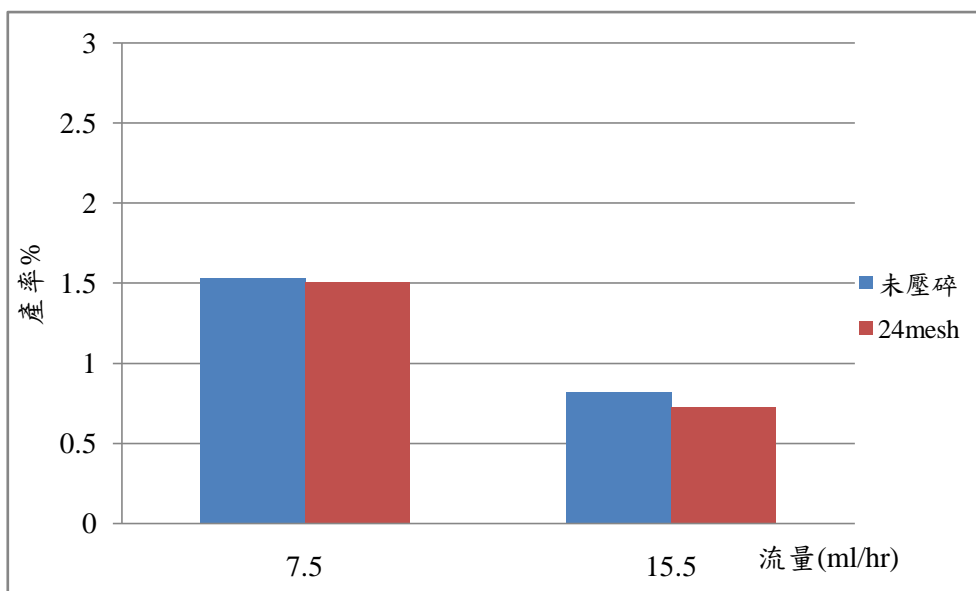


圖 4-25 粒徑大小對於加氫反應副產物產率之影響。

#### 4-11 固定床反應中石英砂對乳酸乙酯加氫反應之影響

此章節探討加入與觸媒體積比為 1:1 的石英砂均勻混和後，填入固定床反應器中，壓碎後的觸媒利用篩子進行顆粒大小篩選，將觸媒顆粒通過 12mesh 的篩子取 24mesh 停留在篩子上的觸媒進行固定床反應。結果由表 4.18 所示，並與未加入石英砂之系統進行比較如圖 4.26、4.27，進料流量為 7.5 ml/hr 時，加入石英砂後的 1,2-丙二醇產率為 93.33%，未加入石英砂時產率為 93.45%，兩者相差不大，進料流量為 15.5 ml/hr 時，填入石英砂後的 1,2-丙二醇產率為 88.86%，未填入石英砂的產率為 81.15%，相差將近 7%，推測未填入石英砂時有 Channeling 之現象，所以加入石英砂以減少此現象的產生。

表 4-18 石英砂對加氫反應之影響。

流量(ml/hr)	轉化率 (%)	反應速率 (mole/g*h)	產率(%)			
			1,2-丙二醇	正丙醇	異丙醇	乙醇
7.5	98.95	0.006472	93.33	1.10	0.53	89.00
15.5	93.27	0.012608	88.86	0.48	0.16	83.00

#### 實驗條件

溫度 :200°C

時間：9Hr

觸媒：銅鉻觸媒 10 克

進料方向:由下往上

反應壓力 :400Psi

氫氣流量:1800ml/min

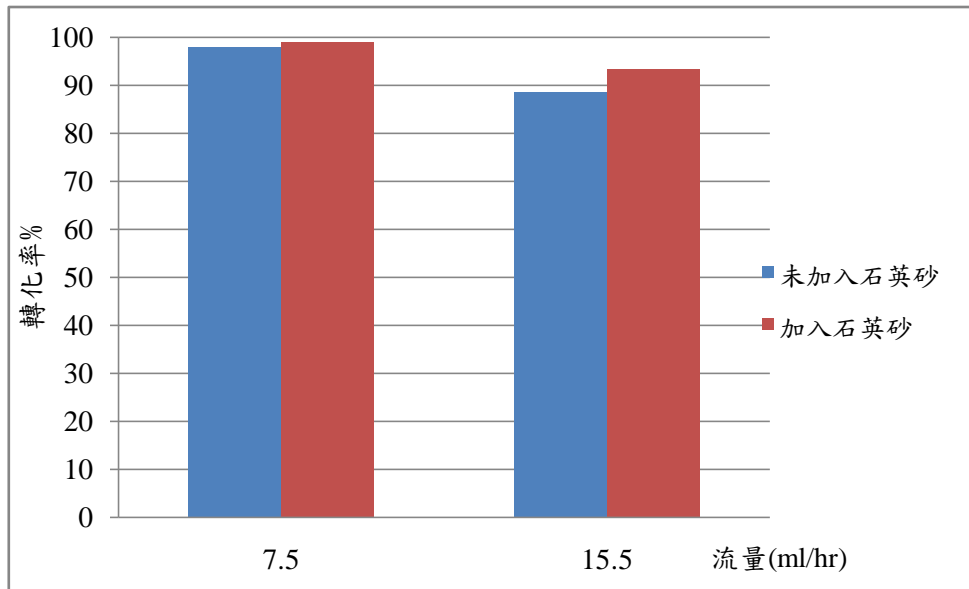


圖 4-26 石英砂對於加氫反應乳酸乙酯轉化率之影響。

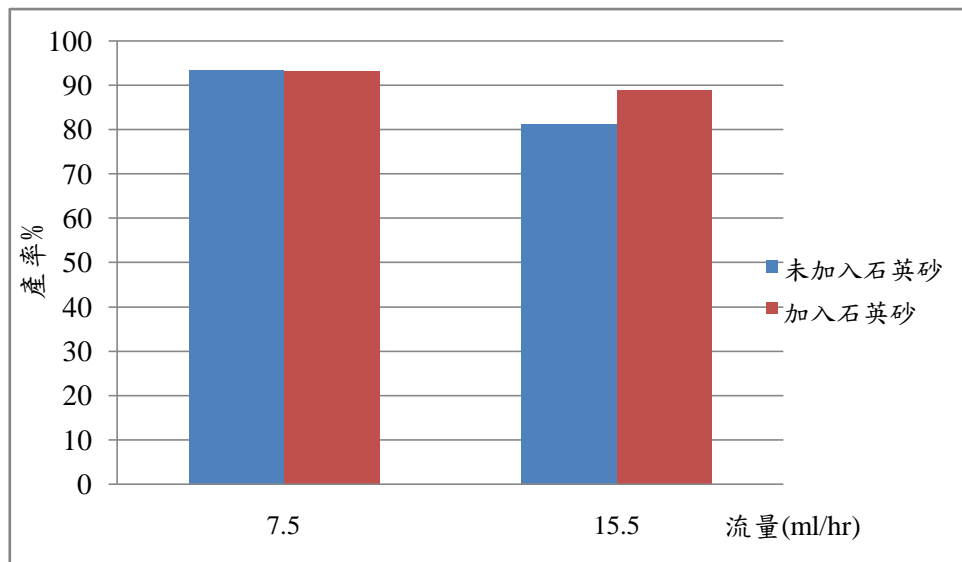


圖 4-27 石英砂對於加氫反應產物產率之影響。



### 第三部分：批式反應器之甘油加氫反應

#### 4-12 觸媒種類對於甘油加氫反應之影響

此部份研究甘油加氫之催化反應，使用的反應器為批式反應器，我們探討不同觸媒催化的效果，所用的觸媒分別有銅鉻觸媒、銅鋅觸媒、含銅量不同比例的 Cu/SiO<sub>2</sub> 觸媒以及 Cu-Ce/SiO<sub>2</sub> 觸媒。由表 4.19 及圖 4.28 可探討出反應最好的為銅鉻觸媒，但因催化劑內含有鉻金屬，會對環境造成影響，因此我們另外選擇 Cu/SiO<sub>2</sub> 觸媒進一步探討。

表 4-19 觸媒種類對於 1,2 丙二醇產率影響。

觸媒種類	產率(%)
Cu/SiO <sub>2</sub> (Cu:SiO <sub>2</sub> :30%:70%)	51.69%
Cu/SiO <sub>2</sub> (Cu:SiO <sub>2</sub> :40%:60%)	31.06%
銅鉻觸媒	97.37%
Cu-Ce/SiO <sub>2</sub> (Cu:SiO <sub>2</sub> :30%:70%)	37.07%
銅鋅觸媒	5.60%

### 實驗條件

溫度 :180°C

時間 :12Hr

反應壓力 :1000Psi

反應濃度 :5wt% 甘油之甲醇溶液

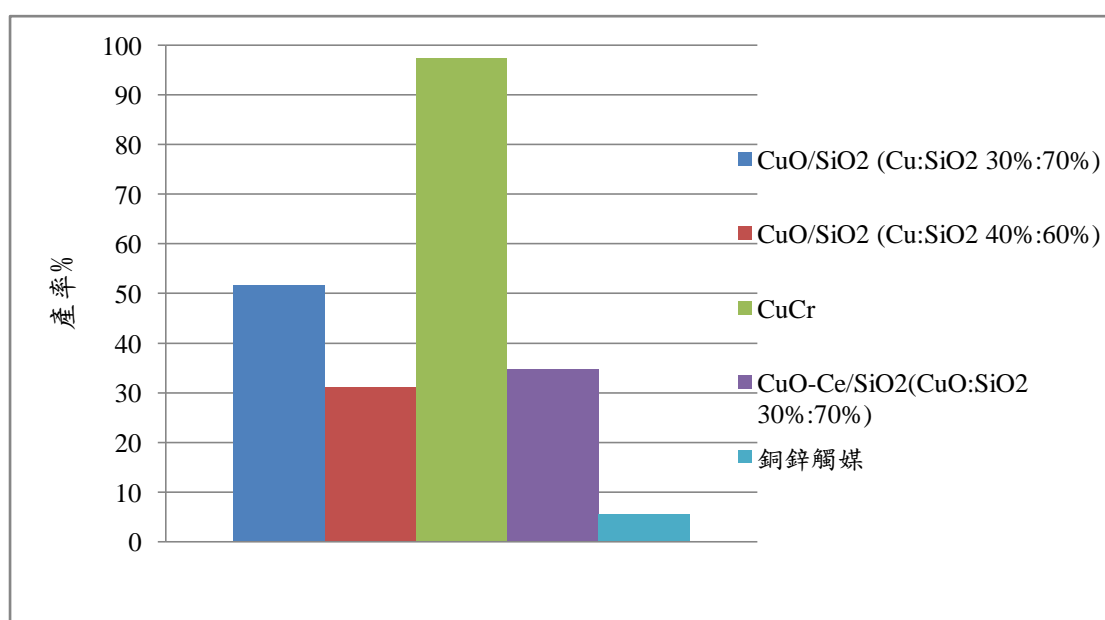


圖 4-28 觸媒種類對於 1,2 丙二醇產率之影響。

#### 4-13 觸媒還原溫度對甘油加氫反應之影響

Cu/SiO<sub>2</sub> 在製備過程中，空氣鍛燒後要經過氫-氮混合氣體進行還原觸媒步驟，本章節探討還原觸媒溫度的不同，對於觸媒催化甘油氫化反應活性的影響。由表 4.20 可知，最佳氫化還原溫度為 400°C。

表 4-20 觸媒還原溫度對於 1,2 丙二醇產率影響。

觸媒種類	氫化溫度(°C)	產率(%)
Cu/SiO <sub>2</sub> (Cu:SiO <sub>2</sub> :30%:70%)	300°C	28.59%
	400°C	51.69%
Cu/SiO <sub>2</sub> (Cu:SiO <sub>2</sub> :40%:60%)	300°C	15.14%
	400°C	31.06%
Cu-Ce/SiO <sub>2</sub> (Cu:SiO <sub>2</sub> :30%:70%)	300°C	29.41%
	400°C	37.07%

#### 實驗條件

---

溫度 : 180°C

時間 : 12Hr

反應壓力 : 1000Psi

反應濃度 : 5wt% 甘油之甲醇溶液

---

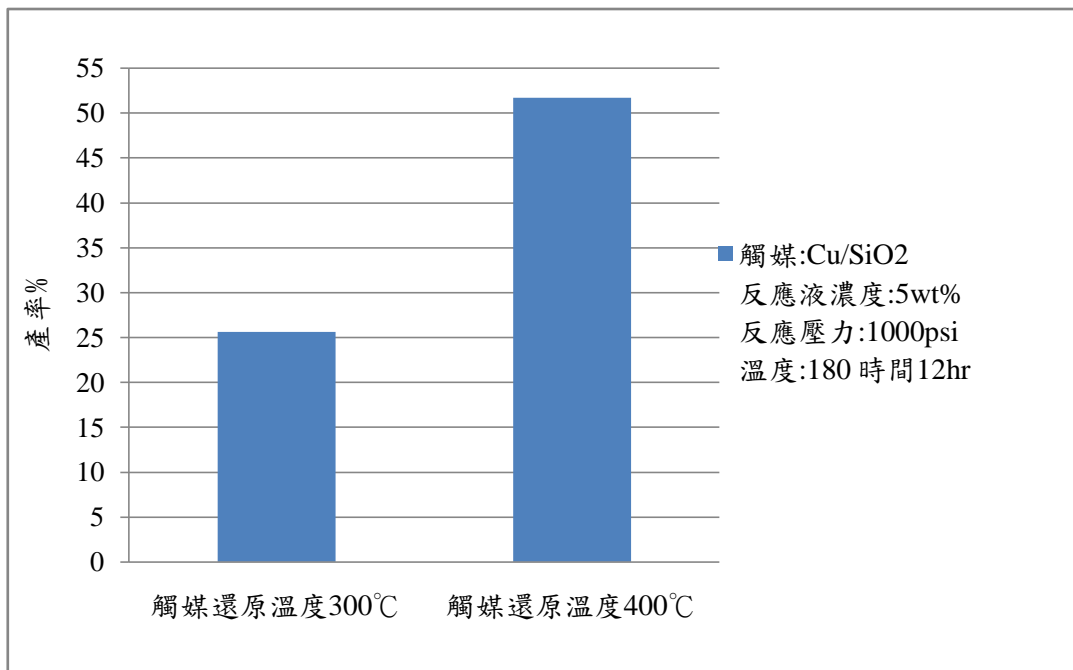


圖 4-29 觸媒還原溫度對於 1,2 丙二醇產率之影響。

※Cu/SiO<sub>2</sub>(Cu:SiO<sub>2</sub>: 30%:70%)

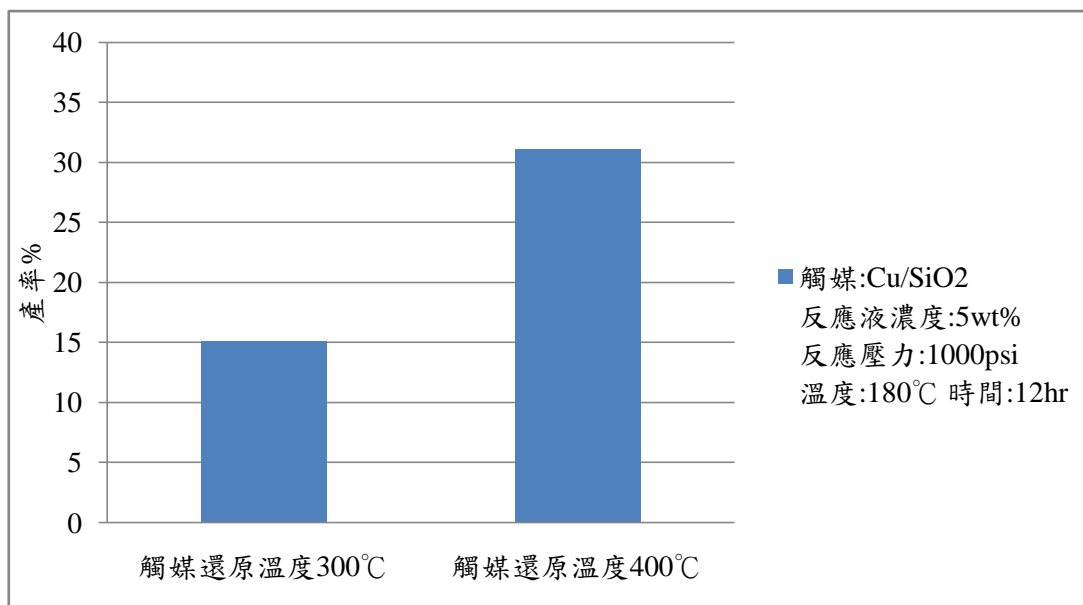


圖 4-30 觸媒還原溫度對於 1,2 丙二醇產率之影響。

※Cu/SiO<sub>2</sub>(Cu:SiO<sub>2</sub>: 40%:60%)

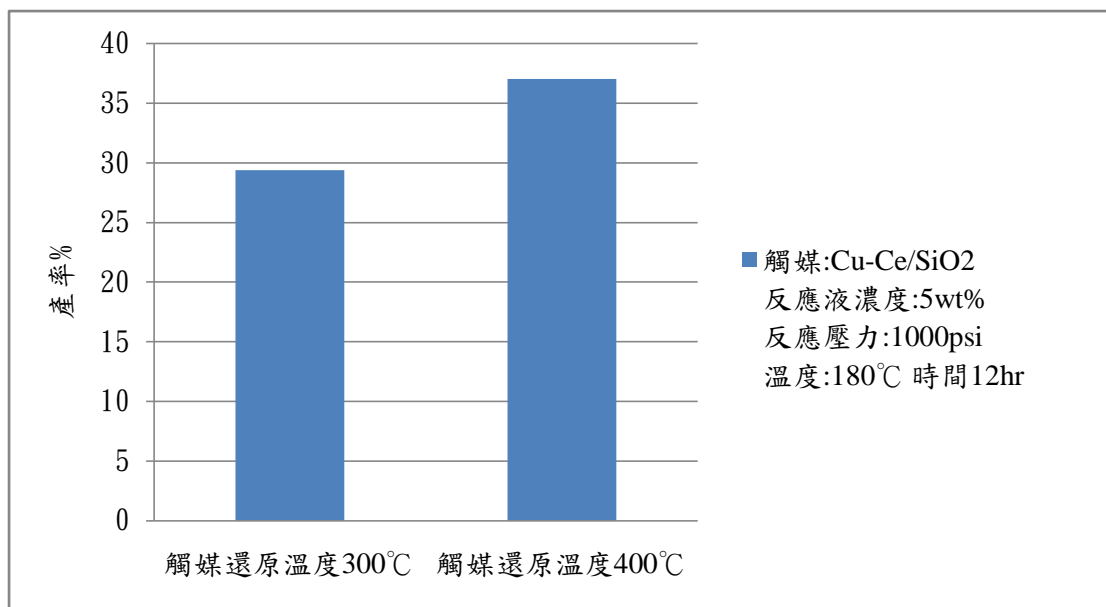


圖 4-31 觸媒還原溫度對於 1,2 丙二醇產率之影響。

※Cu-Ce/SiO<sub>2</sub>(Cu:SiO<sub>2</sub>: 30%:70%)

#### 4-14 溫度對甘油加氫反應之影響

本章節探討反應溫度對於甘油加氫反應的影響;表 4.21、4.22 為 CuCr、Cu/SiO<sub>2</sub> 在不同溫度下之比較。由數據顯示，甘油加氫反應最佳溫度為 180°C。

表 4-21 反應溫度對於加氫反應產率之影響。

觸媒-反應溫度(°C)	產率(%)
CuCr-150°C	13.04%
CuCr-160°C	16.58%
CuCr-170°C	31.16%
CuCr-180°C	90.70%

#### 實驗條件

---

溫度 :150-180°C

時間 : 12Hr

反應壓力 : 500Psi

反應濃度 :5wt% 甘油 甲醇溶液

---

表 4-22 反應溫度對於加氫反應產率之影響。

觸媒-反應溫度(°C)	產率(%)
Cu/SiO <sub>2</sub> -150°C (Cu:SiO <sub>2</sub> :30%:70%)	4.49%
Cu/SiO <sub>2</sub> -180°C (Cu:SiO <sub>2</sub> :30%:70%)	51.69%
Cu/SiO <sub>2</sub> -200°C (Cu:SiO <sub>2</sub> :30%:70%)	40.15%

實驗條件

---

溫度 : 150-180°C

時間 : 12Hr

反應壓力 : 1000Psi

反應濃度 : 5wt% 甘油 甲醇溶液

---

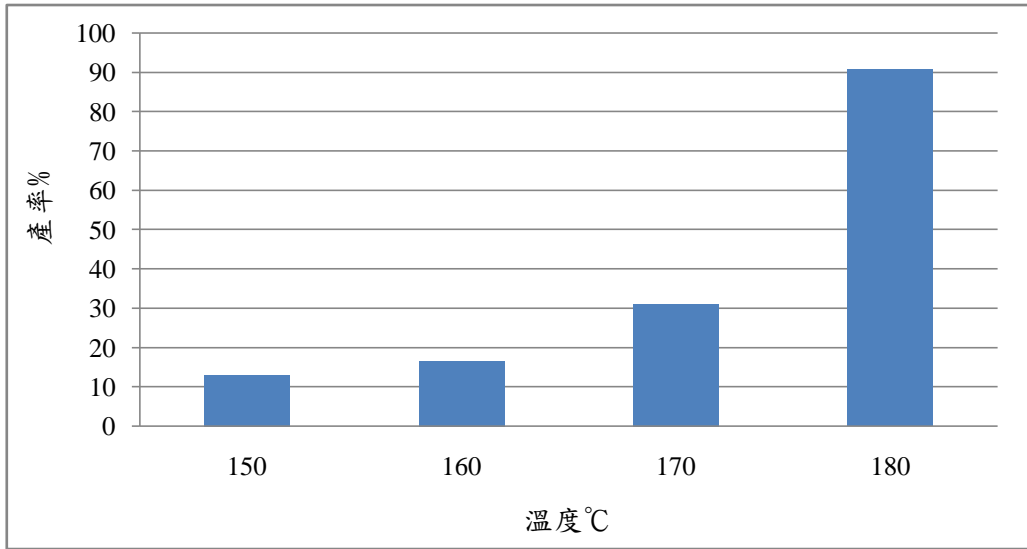


圖 4-32 反應溫度對於加氫反應產率之影響(銅鉻觸媒)。

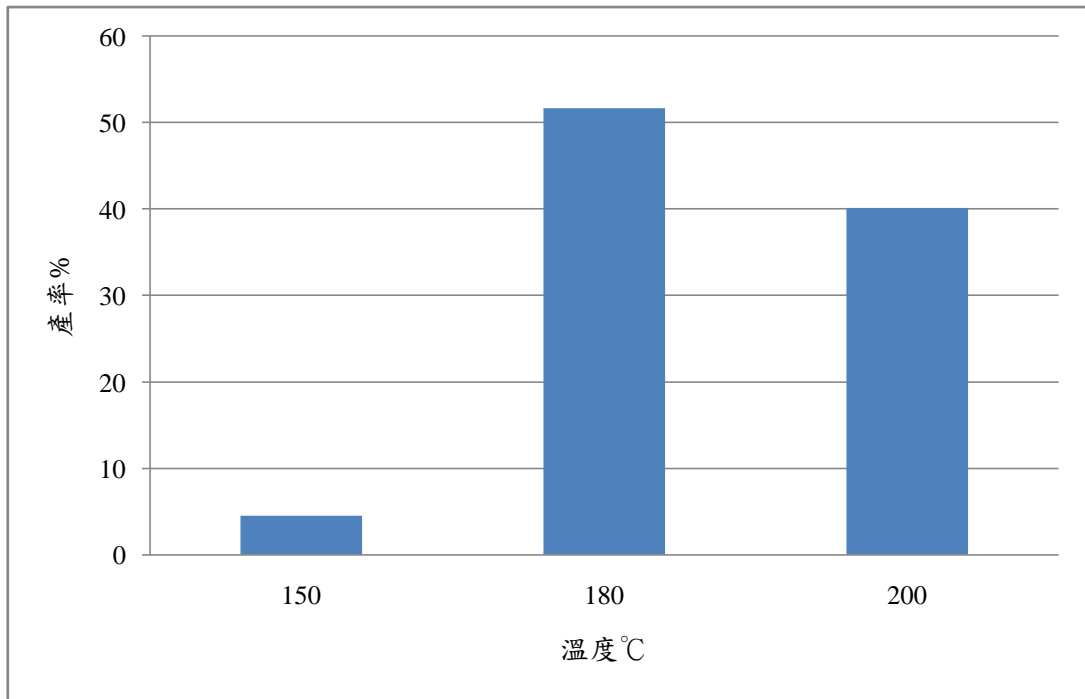


圖 4-33 反應溫度對於加氫反應產率之影響(Cu/SiO<sub>2</sub>觸媒)。



#### 4.15 觸媒特性分析

利用下列儀器分析Ru/C觸媒、銅鉻觸媒、Cu/SiO<sub>2</sub>、銅鋅觸媒，比較其金屬之組成，表面積大小與其他特性。

(A)利用BET表面積與孔洞分析儀分析觸媒其比表面積。

(B)EDS分析觸媒表面所含元素之量。

(C)FE-SEM (場發式電子顯微鏡)分析表面型態。

(D)熱重分析儀分析焦炭含量。

#### 4.15.1 Ru/C 觸媒

(A) BET表面積與孔洞分析儀分析觸媒其比表面積分析結果。

表4.23顯示Ru/C觸媒表面積與孔洞體積，此觸媒比表面積相當大  
圖4.34以及4.35為吸附與脫附曲線以及孔徑分布範圍。

表 4-23 Ru/C 觸媒 BET 數據。

<b>Surface Area(m<sup>2</sup>/g)</b>	682.7
<b>Pore volume(cm<sup>3</sup>/g)</b>	0.642

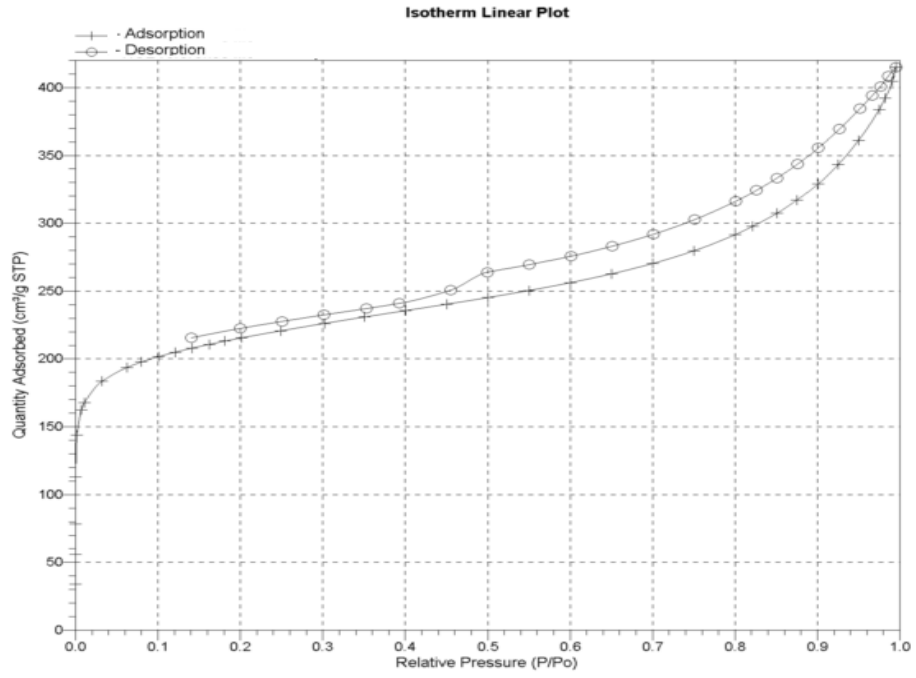


圖 4-34 Ru/C 觸媒吸附與脫附曲線。

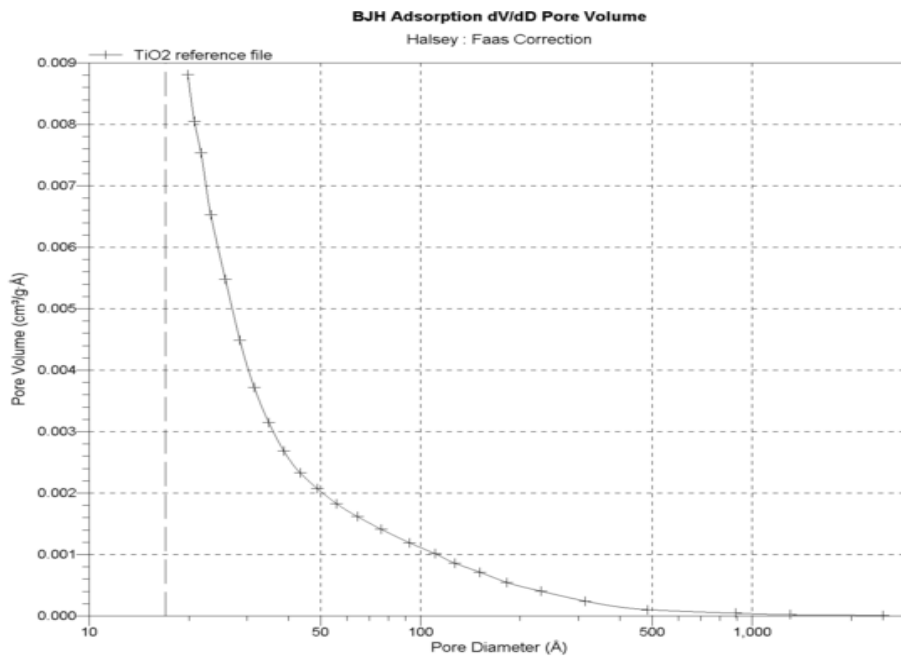


圖 4-35 Ru/C 觸媒孔徑分布範圍。

### (B)EDS分析觸媒表面所含元素之量分析結果

Ru/C觸媒為粉末狀觸媒，其主要為成分Ru(8.9%)及活性碳(91.1%)，組成如表4.24所示，本數據是利用TFSEM-JOEL 7000F所掛載之EDS分析而得。

表 4-24 Ru/C 觸媒之組成。

元素	重量比(%)	原子比(%)
Ru	8.90%	1.15%
C	91.10%	98.85%

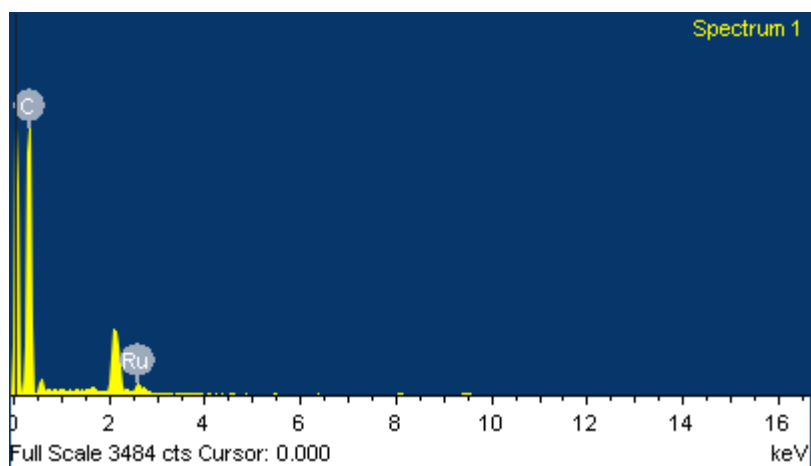


圖 4-36 Ru/C 觸媒 EDS 圖。

(C)FE-SEM (場發式電子顯微鏡)分析表面型態。

圖4.37、4.38為Ru/C觸媒其表面構造，可看出觸媒表面式由許多細小片狀組成。

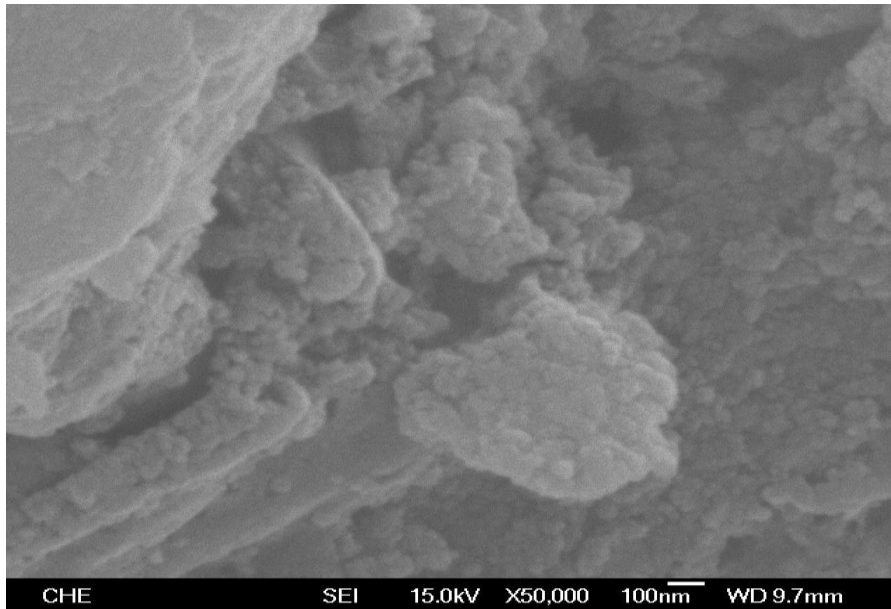


圖 4-37 Ru/C 觸媒 SEM 圖(50000 倍)。

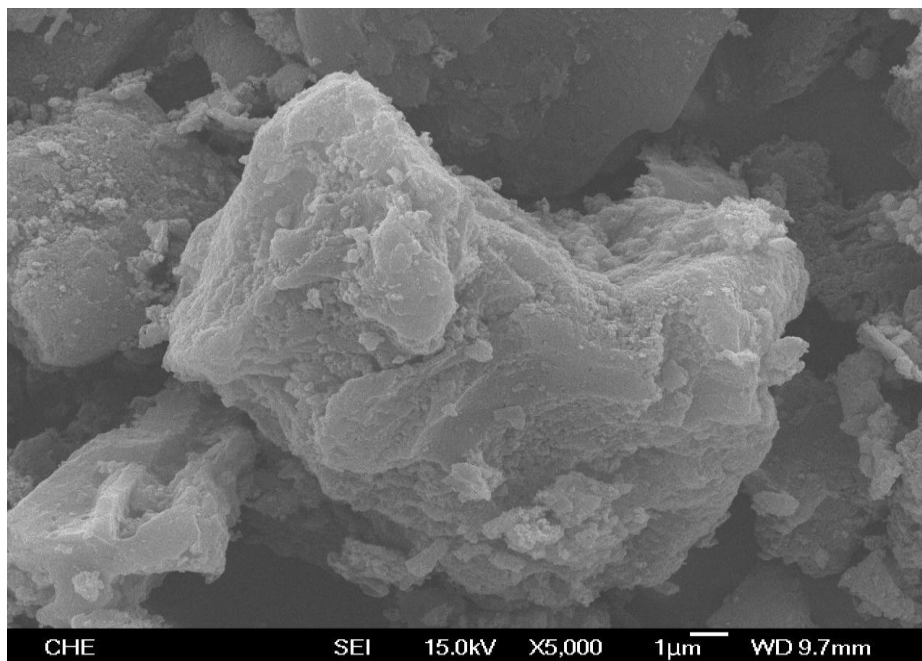


圖 4-38 Ru/C 觸媒 SEM 圖(5000 倍)。

#### 4.15.2 銅鉻觸媒

(A) BET表面積與孔洞分析儀分析觸媒其比表面積分析結果。

利用BET表面積與孔洞分析儀分析壓碎的銅鉻觸媒(24mesh)，表面積分析結果如表4.25所示，表面積 $32.1204\text{m}^2/\text{g}$ ，表面積的大小與反應活性並沒有絕對關係。圖4.39 銅鉻觸媒吸附與脫附曲線，圖4.40 為銅鉻觸媒孔徑分布範圍。

表 4-25 銅鉻觸媒 BET 數據。

<b>Surface Area(<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	32.1204
<b>Pore volume(<math>\text{cm}^3/\text{g}</math>)</b>	0.203159

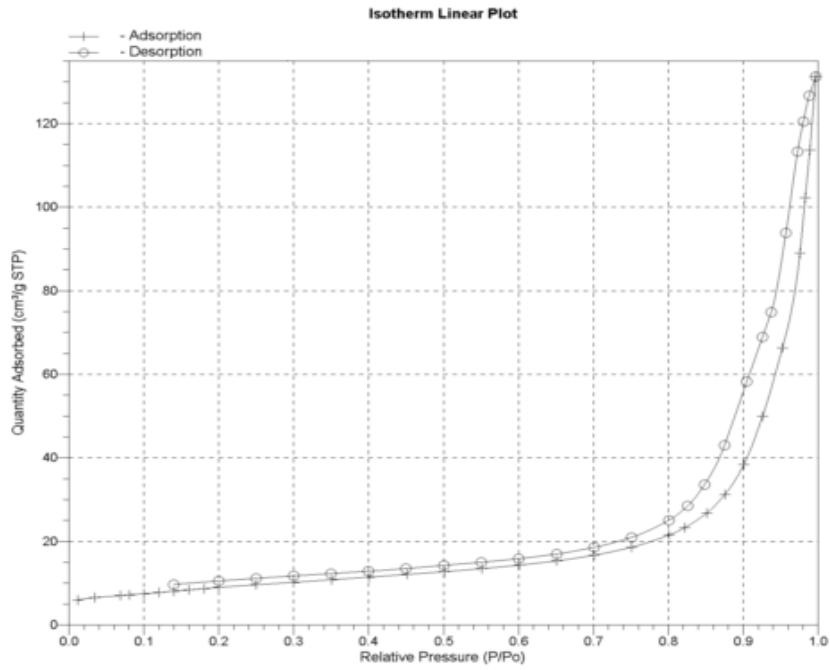


圖4-39 銅鉻觸媒吸附與脫附曲線。

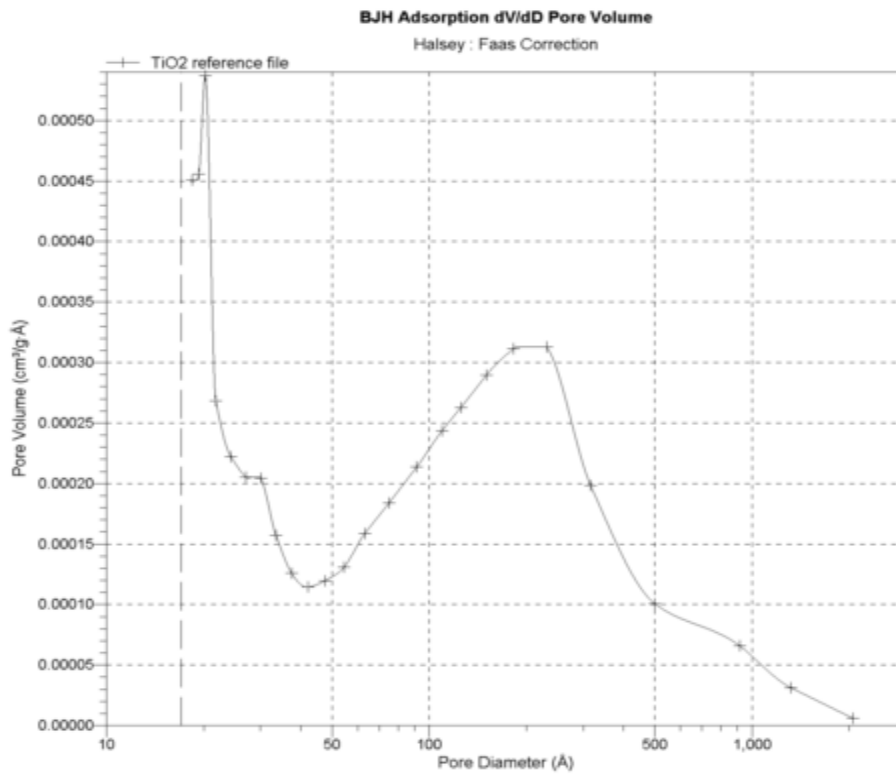


圖 4-40 銅鉻觸媒孔徑分布範圍。

## (B) EDS 分析觸媒表面所含元素之量分析結果

由表 4.26 可得之反應前的觸媒銅鉻之比例，使用機器型號為 TFSEM-JOEL 7000F。分別取四種反應後觸媒之樣本進行 EDS 偵測其結果如表 4.27、4.28、4.29、4.30 所示。EDS 數據及其 SEM 圖所使用機器型號為 HITACHI SU8000(成功大學貴重儀器中心提供)。從表中可發現反應後觸媒表面有反應物或產物吸附，造成有 C 元素的殘留。

表 4-26 反應前銅鉻觸媒之組成。

元素	重量比(%)	原子比(%)
C	—	—
O	22.55%	51.59%
Cr	33.93%	23.89%
Cu	41.74%	24.04%
Ba	1.79%	0.48%

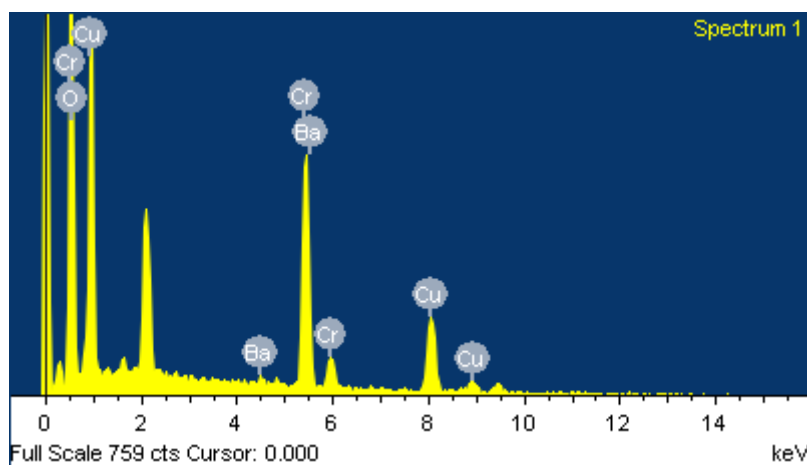


圖 4-41 銅鉻觸媒反應前 EDS 圖。



表 4-27 50g 銅鉻觸媒之組成。

元 素	重量比(%)	原子比(%)
C	4.60%	11.59%
O	28.88%	54.64%
Cr	48.34%	28.15%
Cu	6.31%	3.01%
Ba	11.88%	2.62%

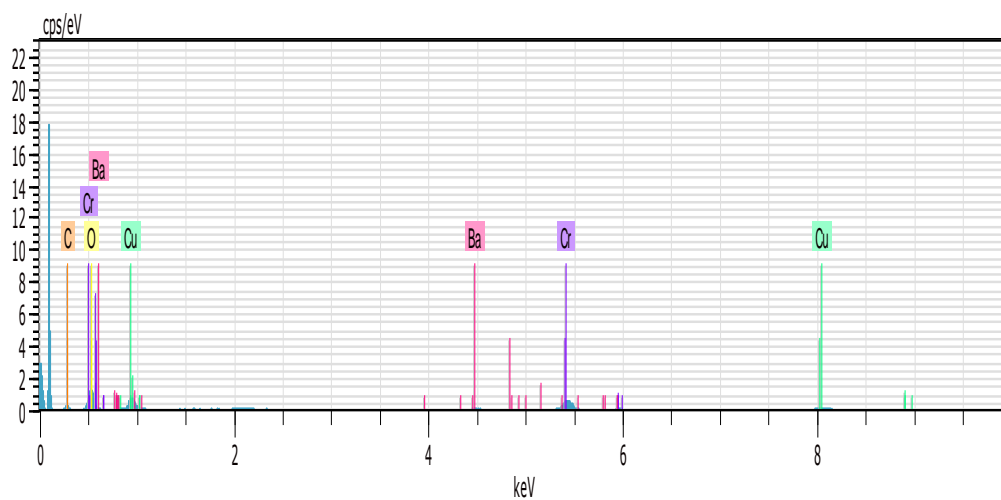


圖 4-42 50g 銅鉻觸媒反應後 EDS 圖。

反應條件

反應時間 : 120Hr

反應壓力 : 800Psi

反應溫度 : 180°C~210°C

表 4-28 25g 銅鉻觸媒之組成。

元素	重量比(%)	原子比(%)
C	6.66%	19.32%
O	19.67%	42.85%
Cr	28.04%	18.80%
Cu	25.29%	13.87%
Ba	20.34%	5.16%

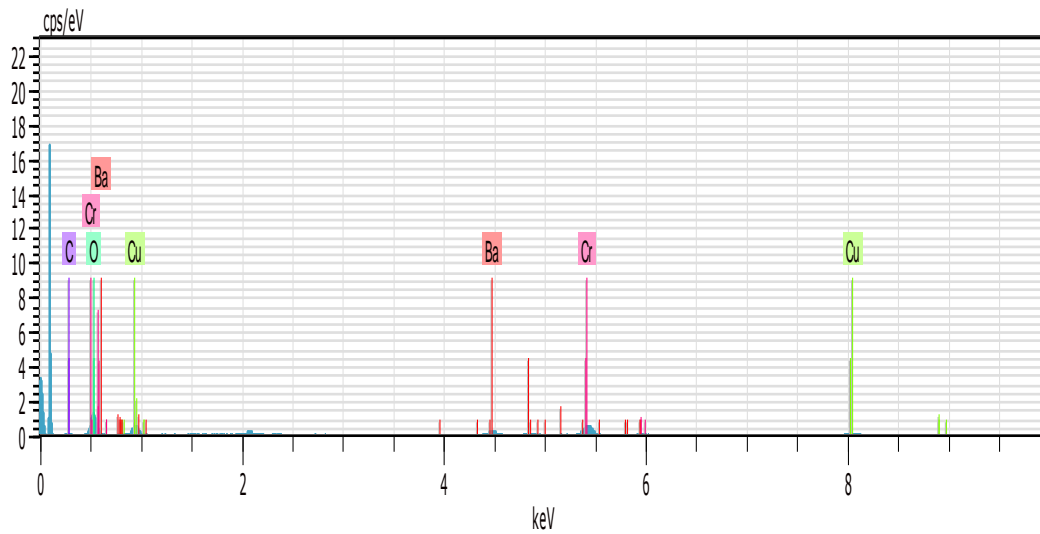


圖 4-43 25g 銅鉻觸媒反應後 EDS 圖。

反應條件

反應時間 : 54hr                      反應壓力 : 800Psi

反應溫度 : 200°C

表 4-29 10g 銅鉻觸媒之組成。

元素	重量比(%)	原子比(%)
C	7.04%	21.59%
O	13.64%	31.39%
Cr	32.16%	22.77%
Cu	37.29%	21.61%
Ba	9.87%	2.65%

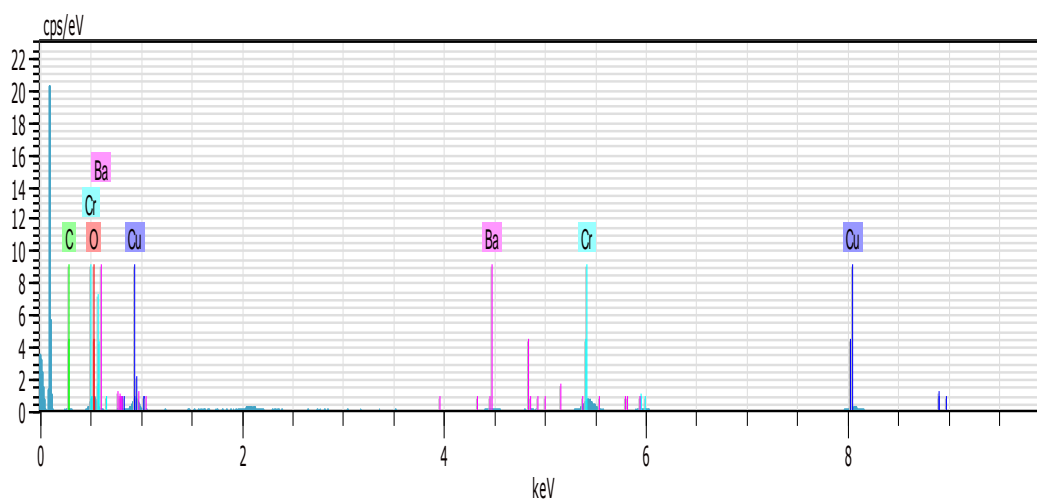


圖 4-44 10g 銅鉻觸媒反應後 EDS 圖。

反應條件

---

反應時間 : 54Hr                      反應壓力 : 800Psi

反應溫度 : 200°C

---

表 4-30 10g 銅鉻觸媒之組成。

元素	重量比(%)	重量比(%)
C	3.37%	10.23%
O	19.90%	45.41%
Cr	31.98%	22.45%
Cu	32.43%	18.63%
Ba	12.32%	3.27%

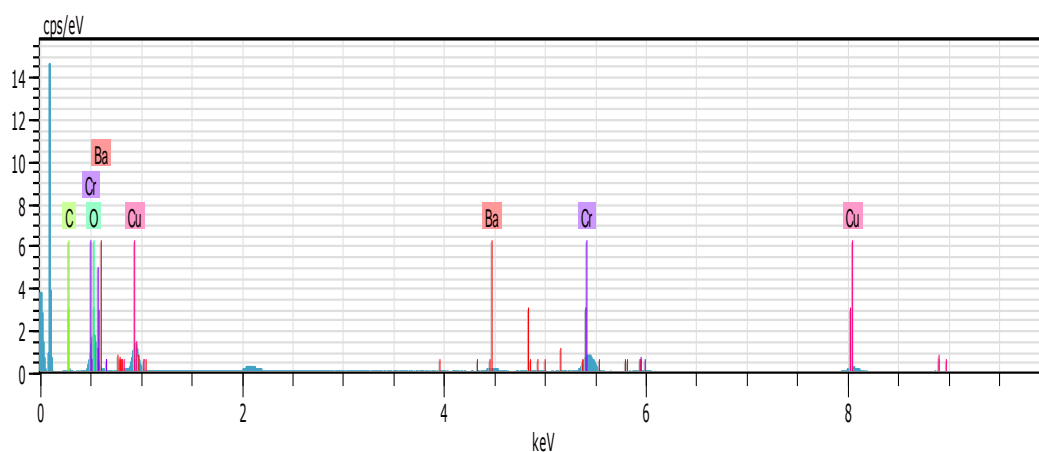


圖 4-45 10g 銅鉻觸媒反應後 EDS 圖。

反應條件

---

反應時間    : 81Hr                    反應壓力 : 400Psi

反應溫度     : 200°C

---

(C)FE-SEM (場發式電子顯微鏡)分析表面型態。

圖4.46、4.47為反應前銅鉻觸媒其表面構造，可看出觸媒表面式由許多細小球狀組成。

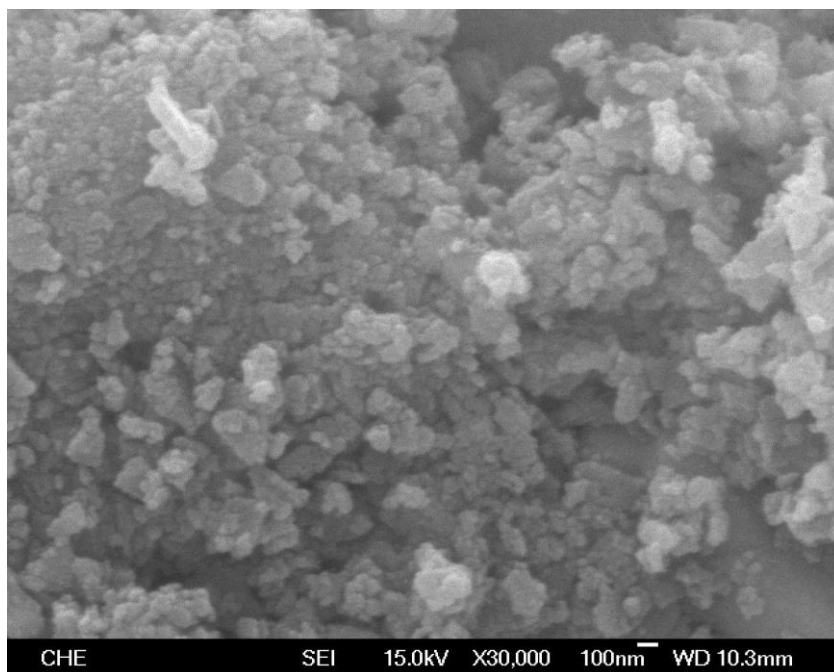


圖 4-46 反應前銅鉻觸媒 SEM 圖(30000 倍)。

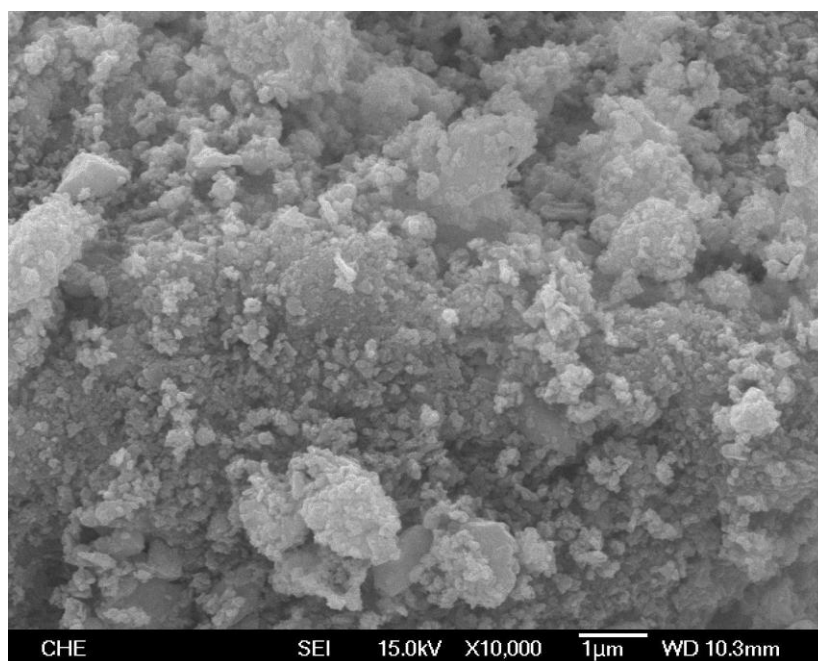


圖 4-47 反應前銅鉻觸媒 SEM 圖(10000 倍)。

圖4.48、4.49為反應前銅鉻觸媒其表面構造，可看出觸媒表面式由許多細小球狀組成。

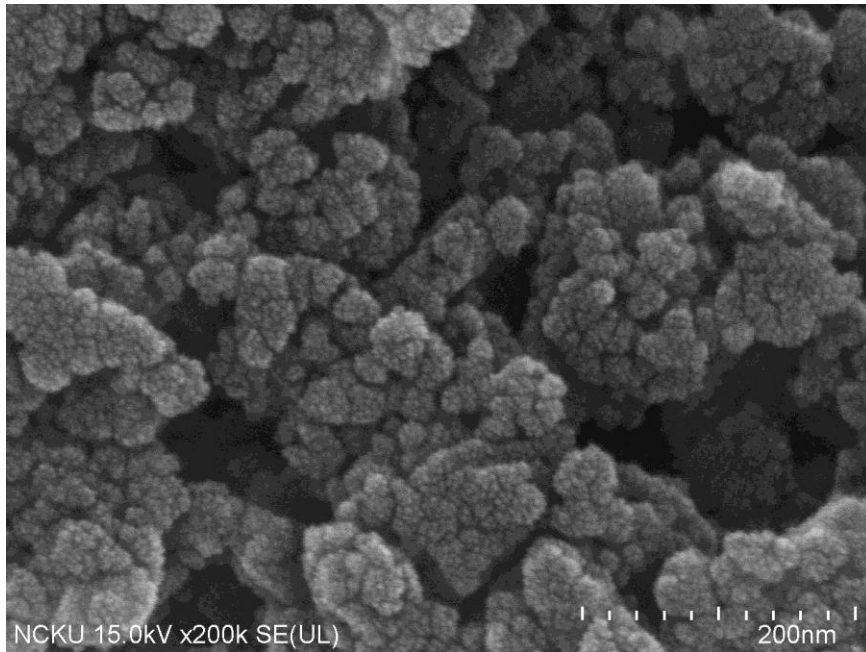


圖 4-48 銅鉻觸媒 SEM 圖反應後(200K 倍)。

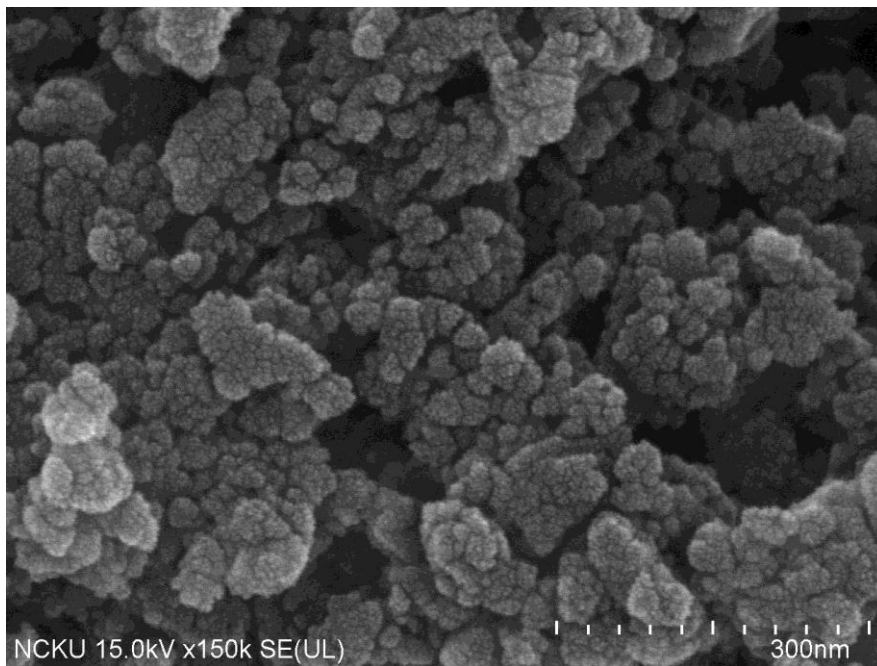


圖 4-49 50 克銅鉻觸媒反應後 SEM 圖(150K 倍)。

圖4.50、4.51為反應前銅鉻觸媒其表面構造，可看出觸媒表面式由許多細小球狀組成。

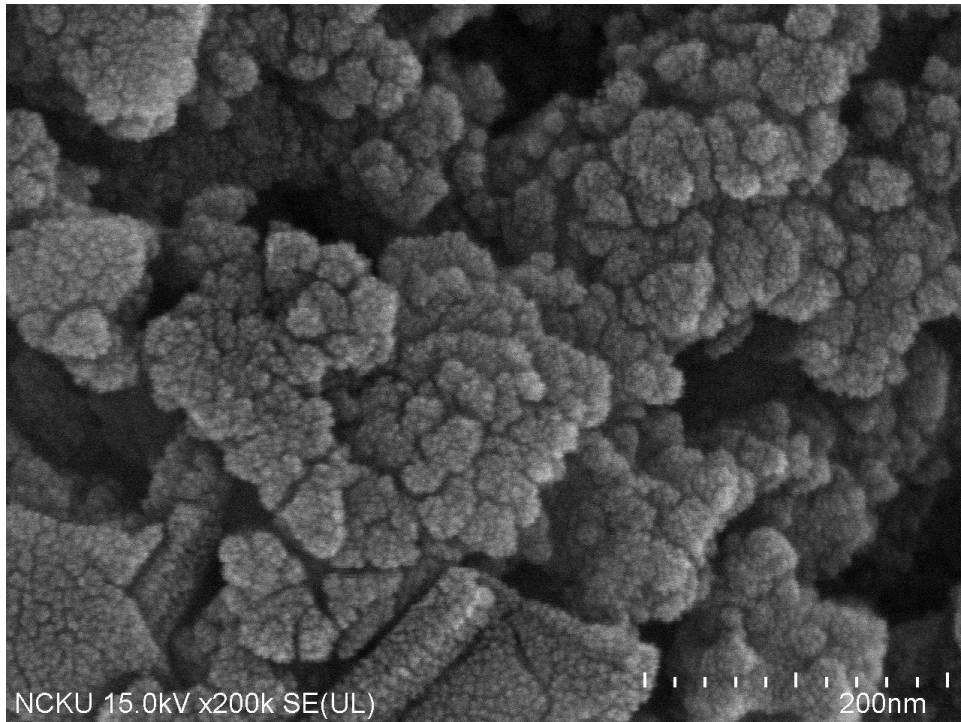


圖 4-50 25 克銅鉻觸媒反應後 SEM 圖(200K 倍)。

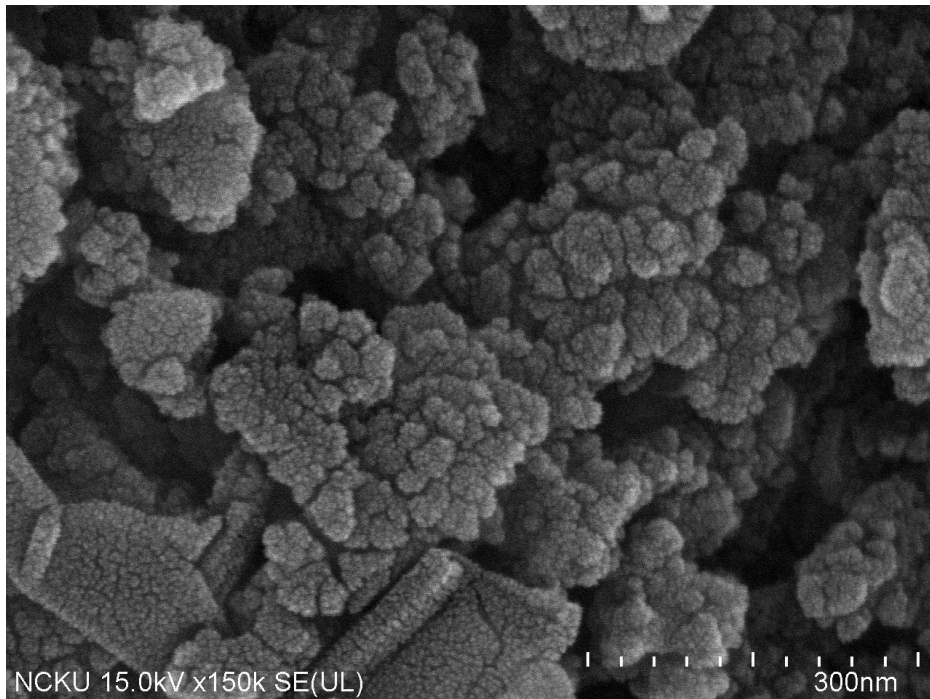


圖4-51 25克銅鉻觸媒反應後SEM圖(150K倍)。

圖4.52、4.53為反應前銅鉻觸媒其表面構造，可看出觸媒表面式由許多細小球狀組成。

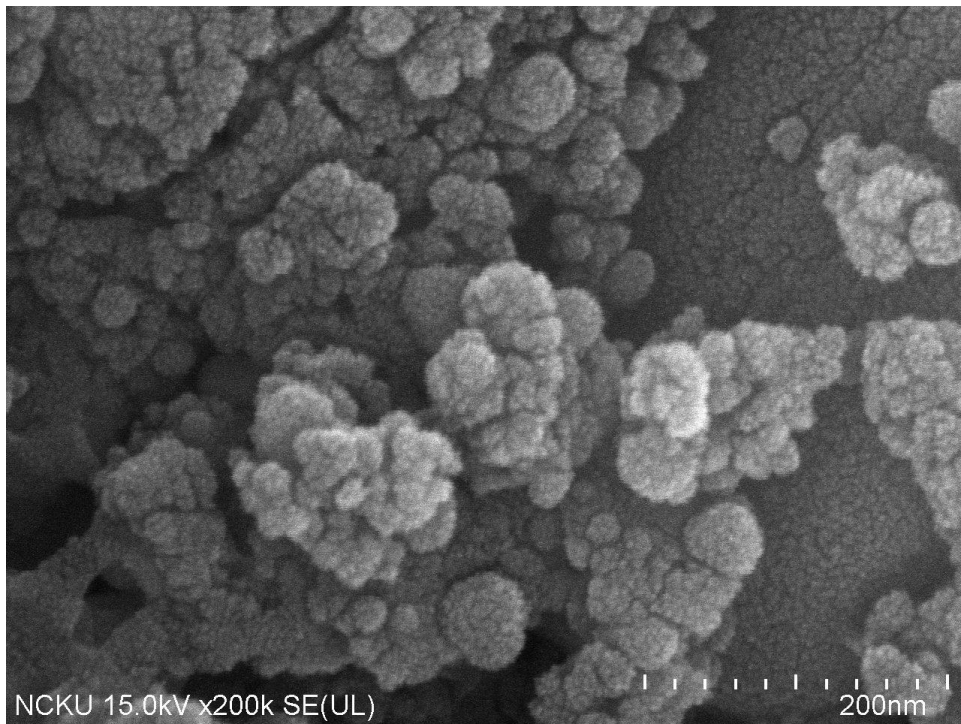


圖 4-52 10 克銅鉻觸媒反應後 SEM 圖(200K 倍)。

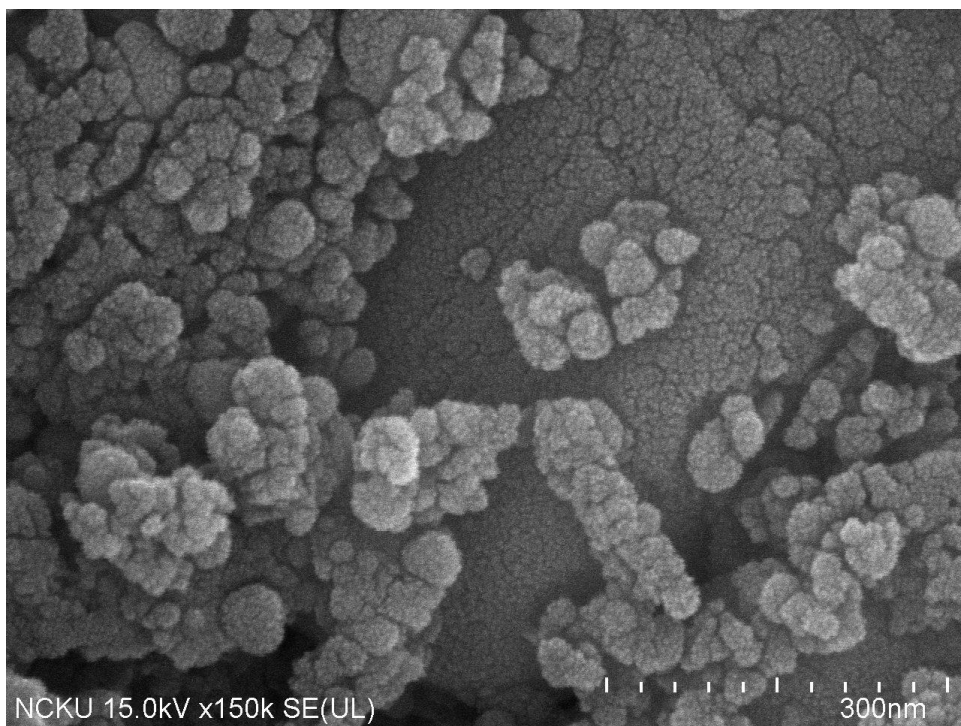


圖 4-53 10 克銅鉻觸媒反應後 SEM 圖(150K 倍)。



圖4.54、4.55為反應前銅鉻觸媒其表面構造，可看出觸媒表面式由許多細小球狀組成。

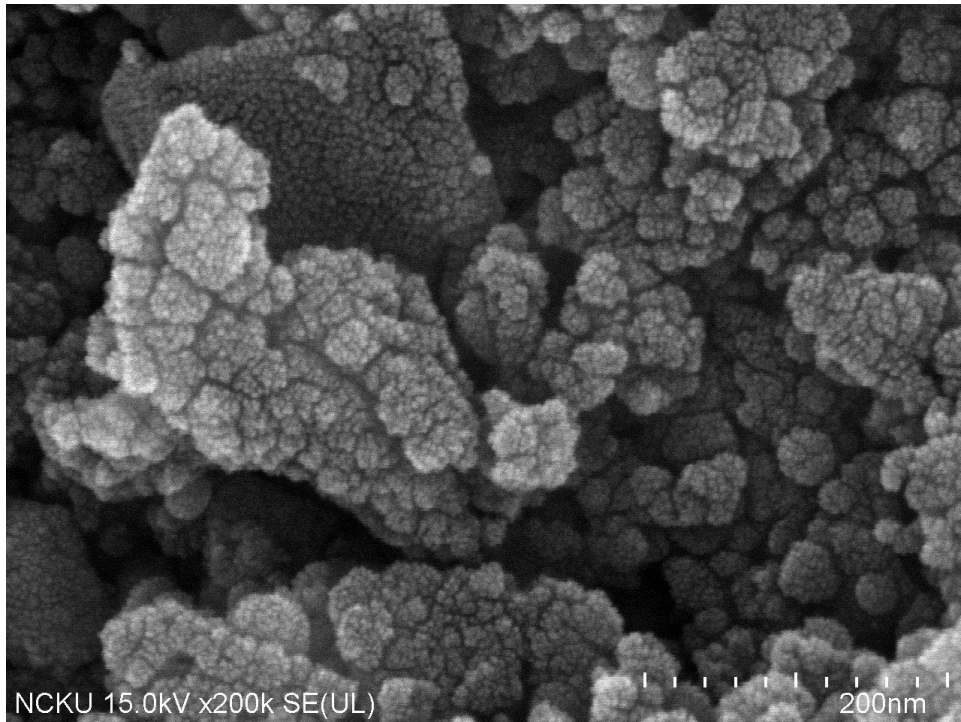


圖 4-54 10 克銅鉻觸媒反應後 SEM 圖(200K 倍)。

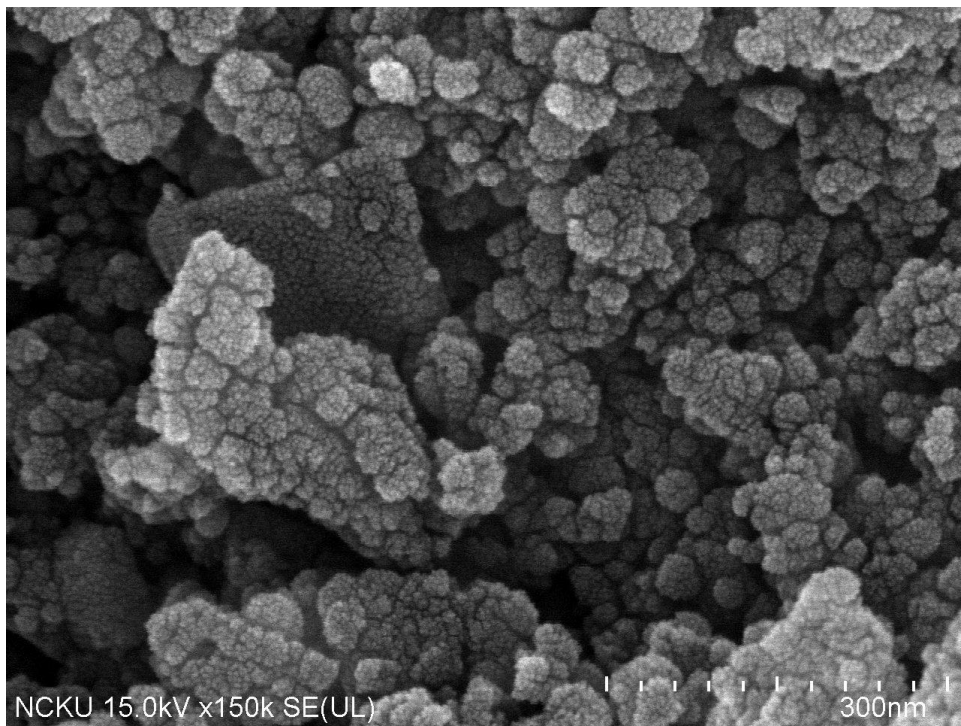


圖4-55 10克銅鉻觸媒反應後SEM圖(150K倍)。

#### (D)銅鉻觸媒熱重分析儀分析

將反應前後的銅鉻觸媒進行熱重分析儀分析，圖4.56是反應前觸媒熱重分析儀圖測試結果，觸媒在600°C下並無明顯的重量減少。

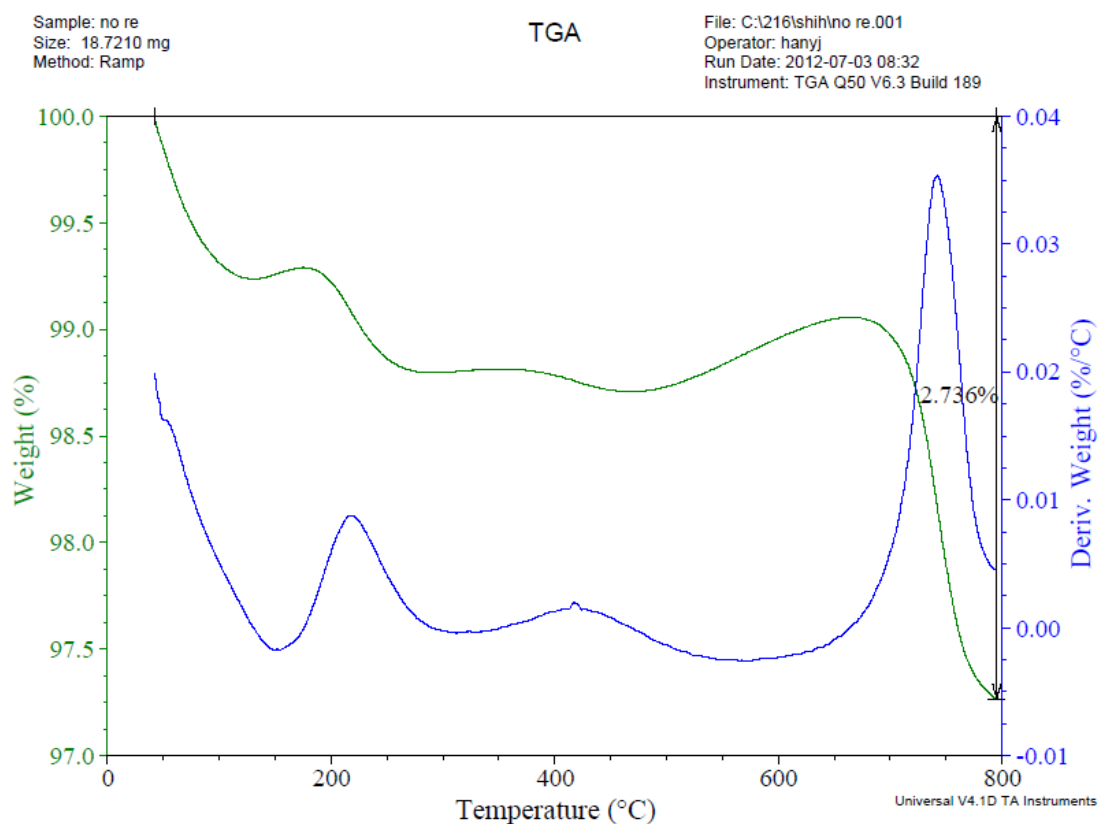


圖 4-56 銅鉻觸媒反應前熱重分析儀圖。

圖4.57為固定床反應器填充50克觸媒反應後之熱重分析儀圖，顯示出觸媒約吸附16.50wt%的反應物與產物。

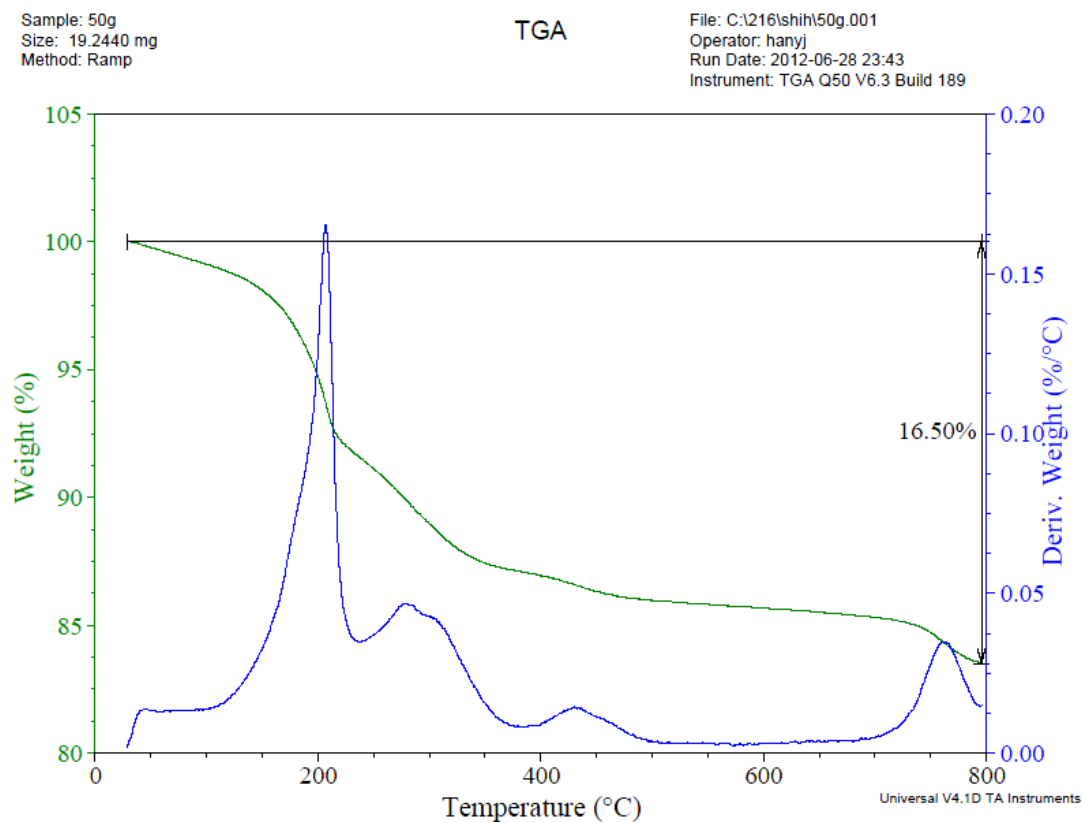


圖 4-57 填充 50 克銅鉻觸媒反應後(反應時間=120hr)熱重分析儀圖。

圖4.58為固定床反應器填充25克觸媒反應後之熱重分析儀圖，顯示出觸媒約吸附18.40wt%的反應物與產物。

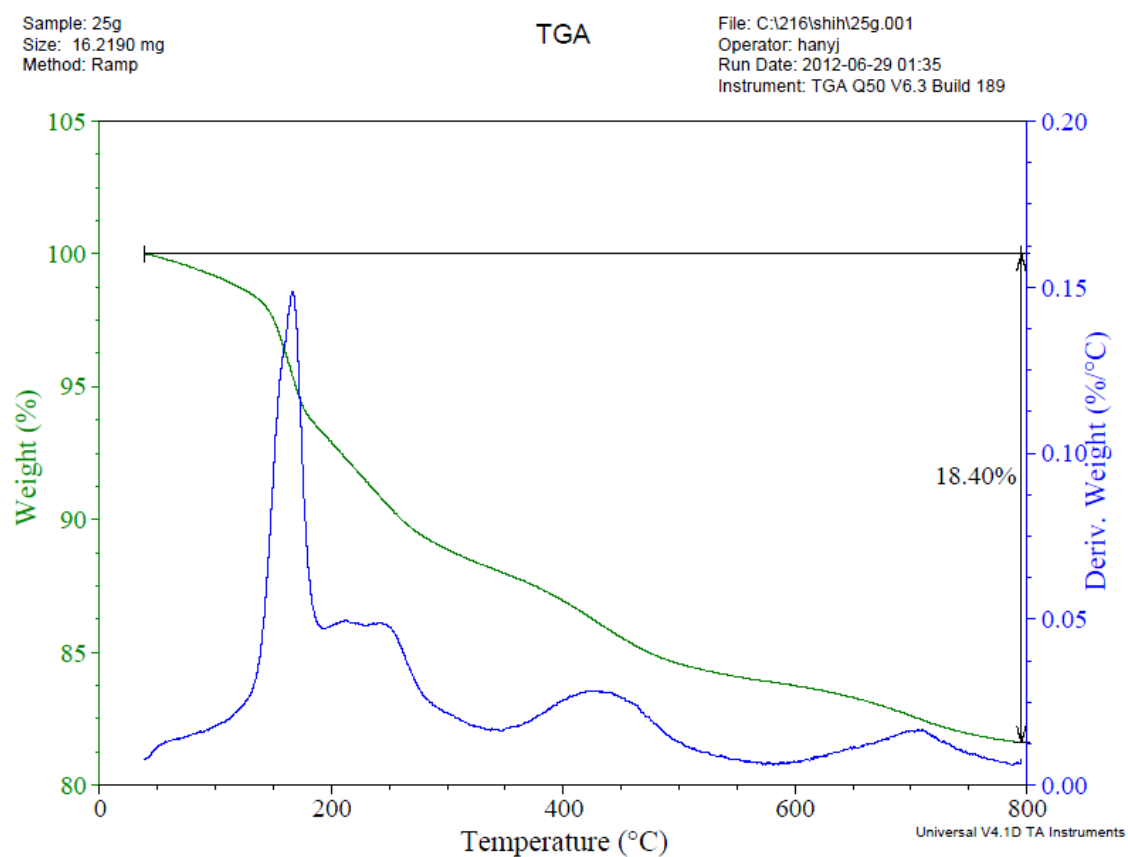


圖 4-58 填充 25 克銅鉻觸媒反應後(反應時間=54hr)熱重分析儀圖。

圖4.59為固定床反應器填充10克觸媒反應後之熱重分析儀圖，顯示出觸媒約吸附8.375wt%的反應物與產物。

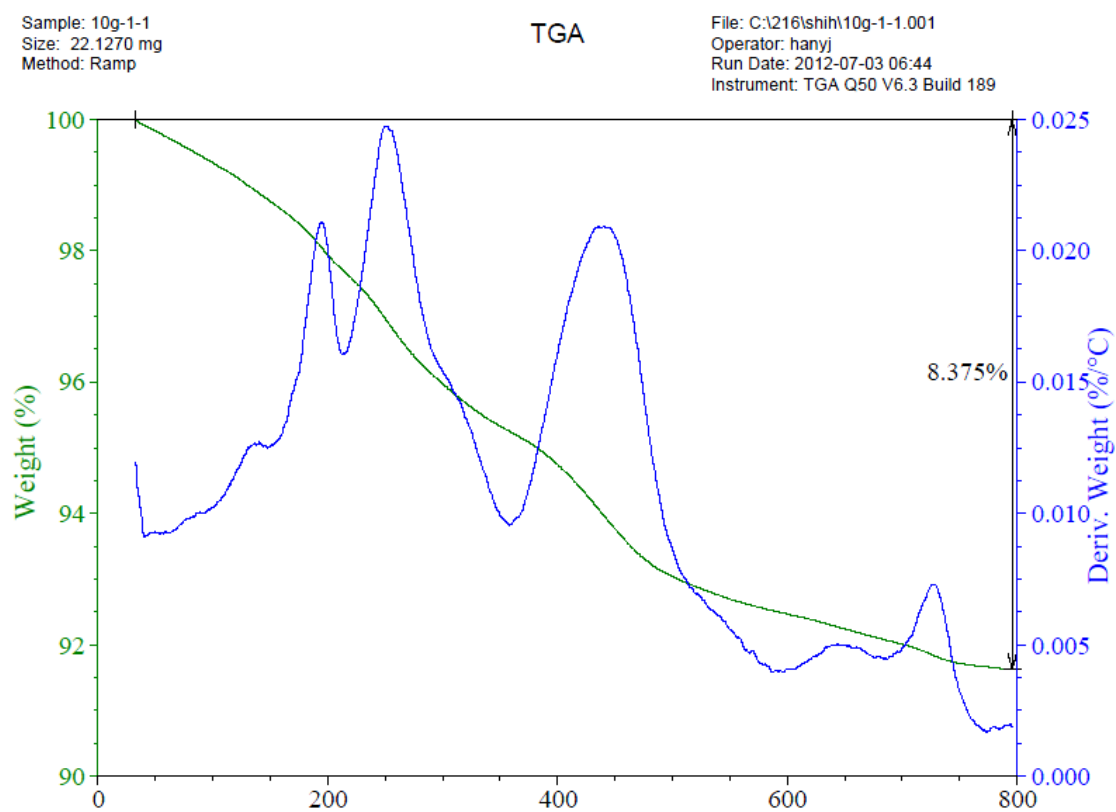


圖 4-59 填充 10 克銅鉻觸媒反應後(反應時間=54hr)熱重分析儀圖。

圖4.60為固定床反應器填充10克觸媒反應後之熱重分析儀圖，顯示出觸媒約吸附8.000wt%的反應物與產物。

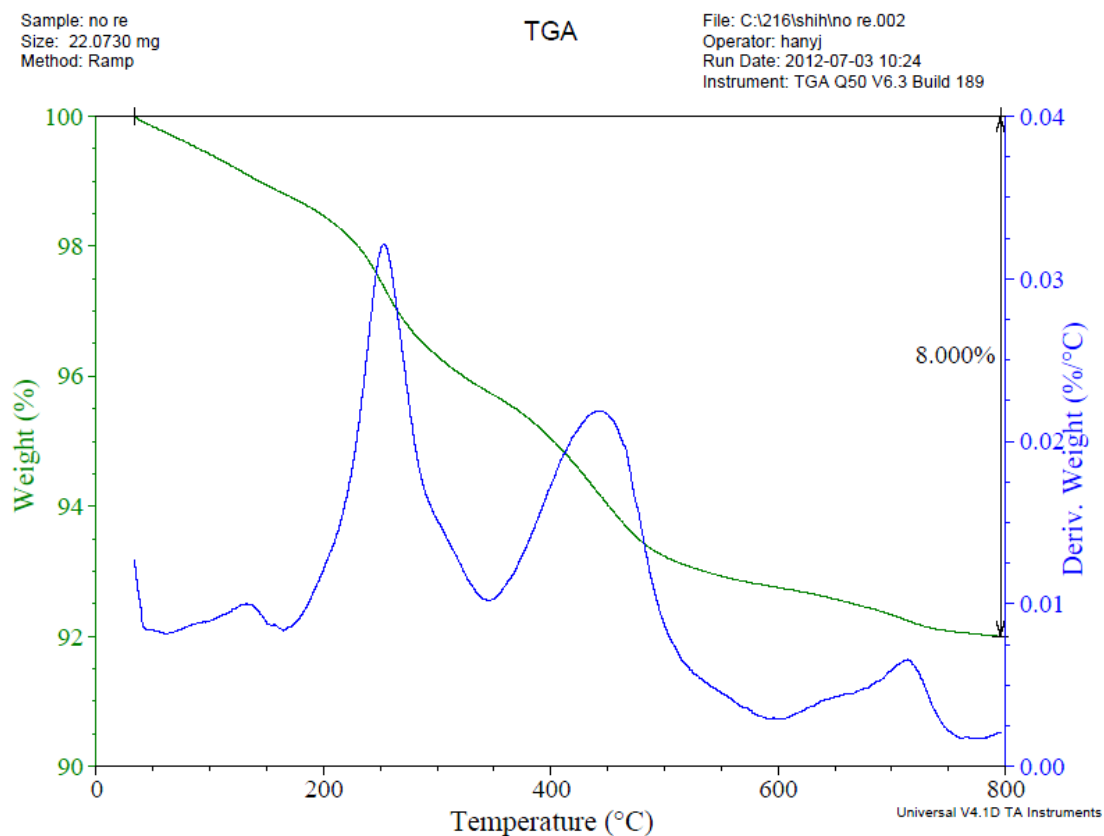


圖 4-60 填充 10 克銅鉻觸媒反應後(反應時間=81hr)熱重分析儀圖。

### 4.15.3 Cu/SiO<sub>2</sub> 觸媒

(A) BET表面積與孔洞分析儀分析觸媒其比表面積分析結果。

將經過400°C煅燒及觸媒還原程序不同重量比例的Cu/SiO<sub>2</sub>觸媒進行BET分析。表4.31、4.32顯示Cu/SiO<sub>2</sub>觸媒表面積與孔洞體積，圖4.61、4.63為吸附與脫附曲線圖4.62、4.64為孔徑分布範圍。

表 4-31 Cu/SiO<sub>2</sub>(重量比=30%:70%)觸媒 BET 數據。

<b>Surface Area(m<sup>2</sup>/g)</b>	37.980
<b>Pore volume(cm<sup>3</sup>/g)</b>	0.21888

表 4-32 Cu/SiO<sub>2</sub>(重量比=40%:60%)觸媒 BET 數據。

<b>Surface Area(m<sup>2</sup>/g)</b>	38.567
<b>Pore volume(cm<sup>3</sup>/g)</b>	0.20279

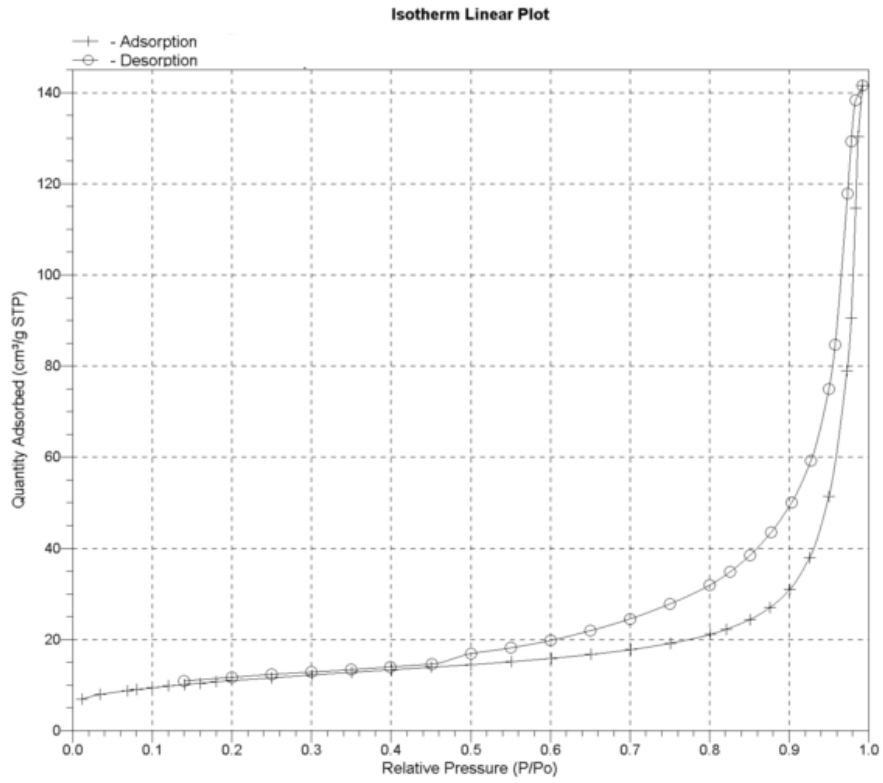


圖 4-61 Cu/SiO<sub>2</sub>(重量比=30%:70%)觸媒吸附與脫附曲線。

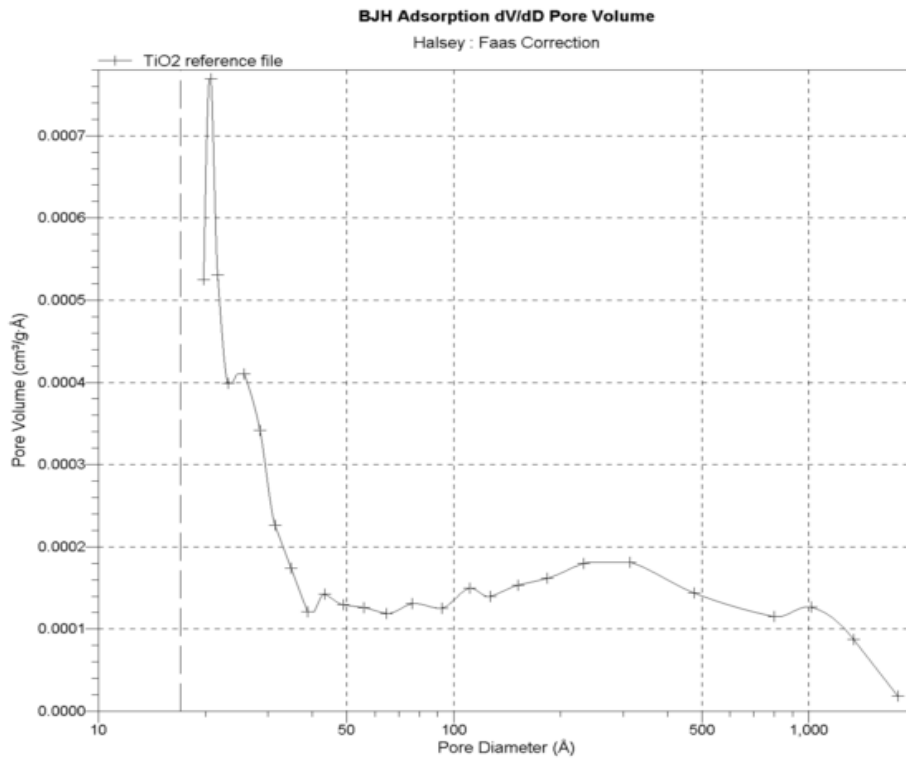


圖4-62 Cu/SiO<sub>2</sub>(重量比=30%:70%)觸媒孔徑分布範圍。



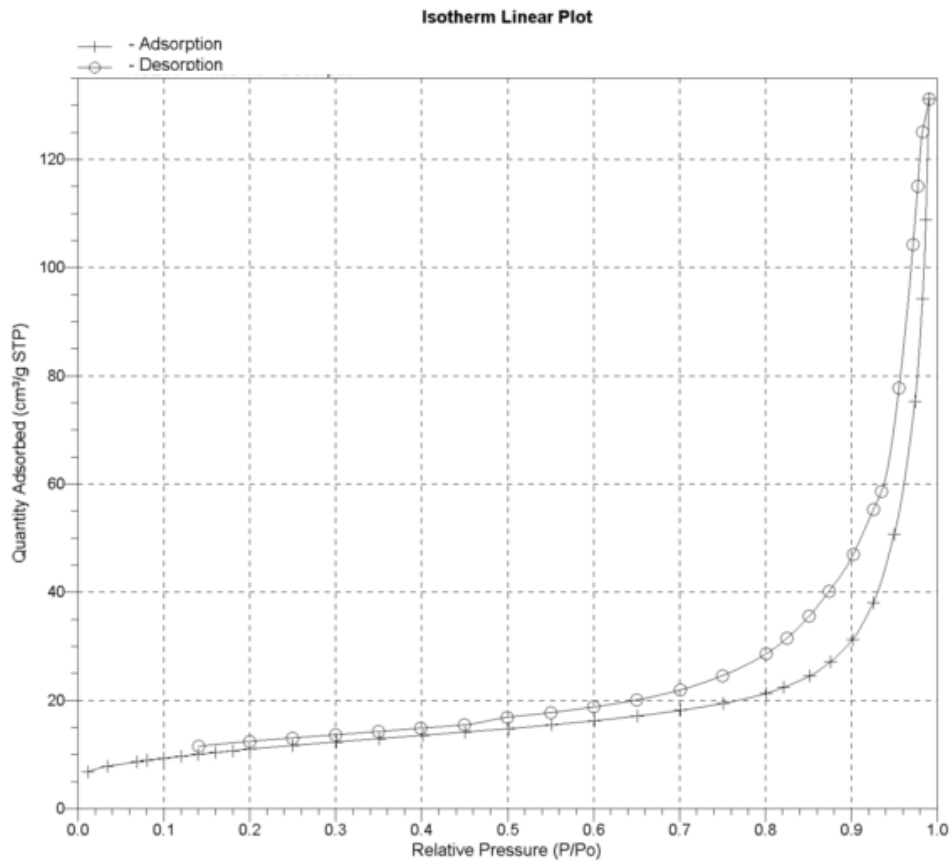


圖 4-63 Cu/SiO<sub>2</sub>(重量比=40%:60%)觸媒吸附與脫附曲線。

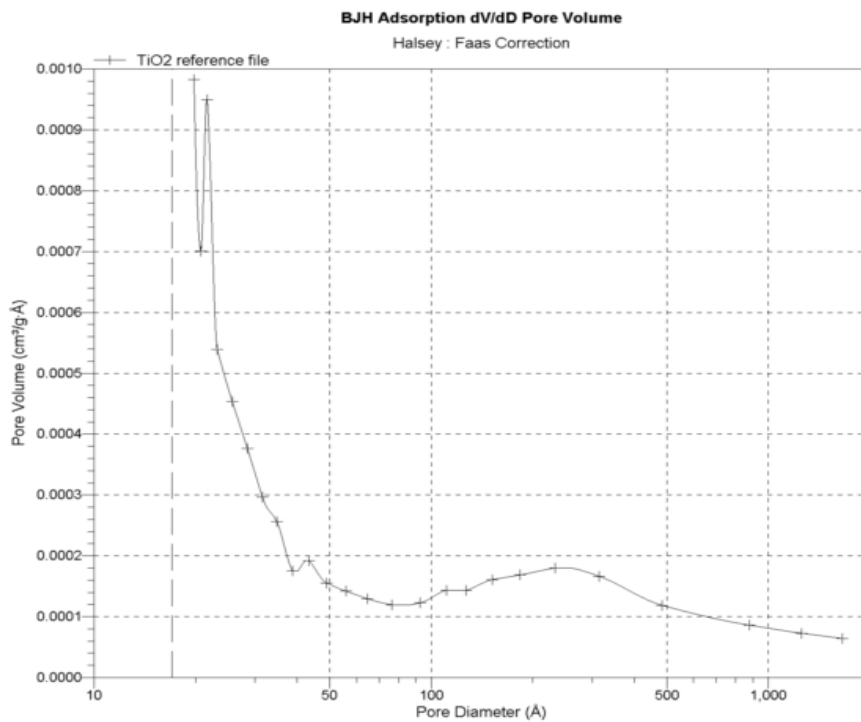


圖 4-64 Cu/SiO<sub>2</sub>(重量比=40%:60%)觸媒孔徑分布範圍。

## (B)EDS分析觸媒表面所含元素之量分析結果

將製備完的Cu/SiO<sub>2</sub>利用EDS偵測其各元素的含量，做樣品表面所含元素之定性和定量分析。因EDS是偵測單點之組成，所以會隨所偵測的位置不同，EDS數據是利用TFSEM-JOEL 7000F所掛載之EDS分析而得。由EDS所得到的數據可得到所製備的觸媒內所含的Cu以及SiO<sub>2</sub>的比例。表4.33及4.34分別為不同比例組成之觸媒。

表 4-33 Cu/SiO<sub>2</sub>(重量比=30%:70%)觸媒之組成。

元素	重量比(%)	原子比(%)
O	34.94%	55.87%
Si	35.31%	32.16%
Cu	29.75%	11.98%

表 4-34 Cu/SiO<sub>2</sub>(重量比=40%:60%)觸媒之組成。

元素	重量比(%)	原子比(%)
O	34.84%	59.13%
Si	24.14%	23.34%
Cu	41.01%	17.52%

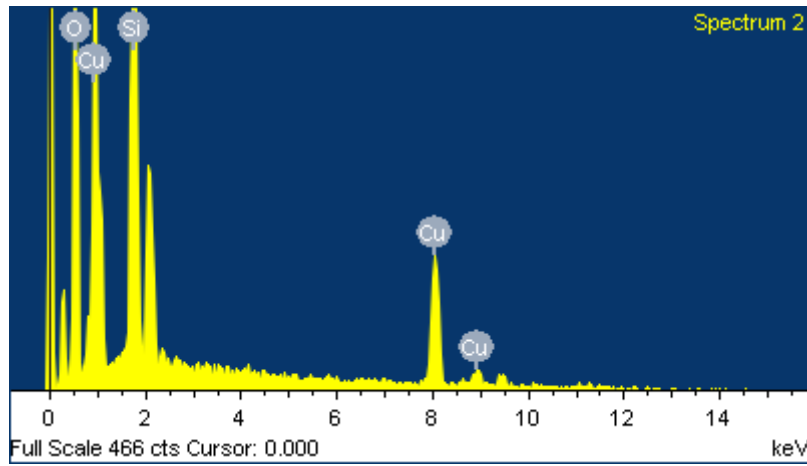


圖 4-65 Cu/SiO<sub>2</sub>(重量比=30%:70%)觸媒 EDS 圖。

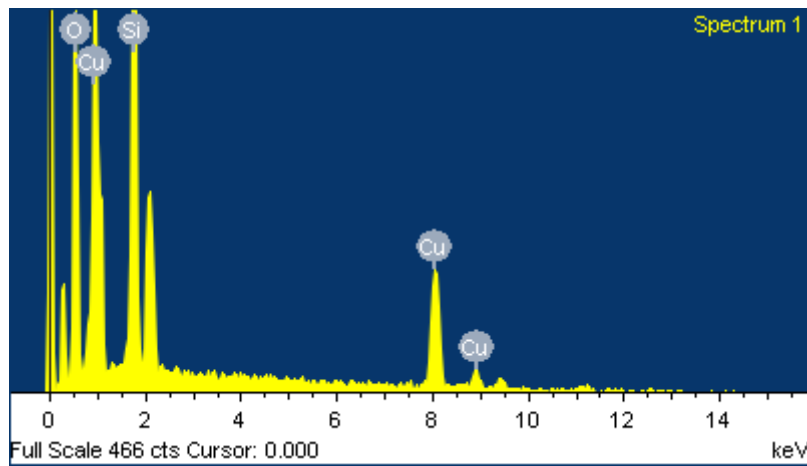


圖 4-66 Cu/SiO<sub>2</sub>(重量比=40%:60%)觸媒 EDS 圖。

(C)FE-SEM (場發式電子顯微鏡)分析表面型態。

圖4.67、4.68、4.69、4.70為Cu/SiO<sub>2</sub>觸媒觸媒其表面構造，可由圖看出觸媒表面式由許多細小長條狀組成。

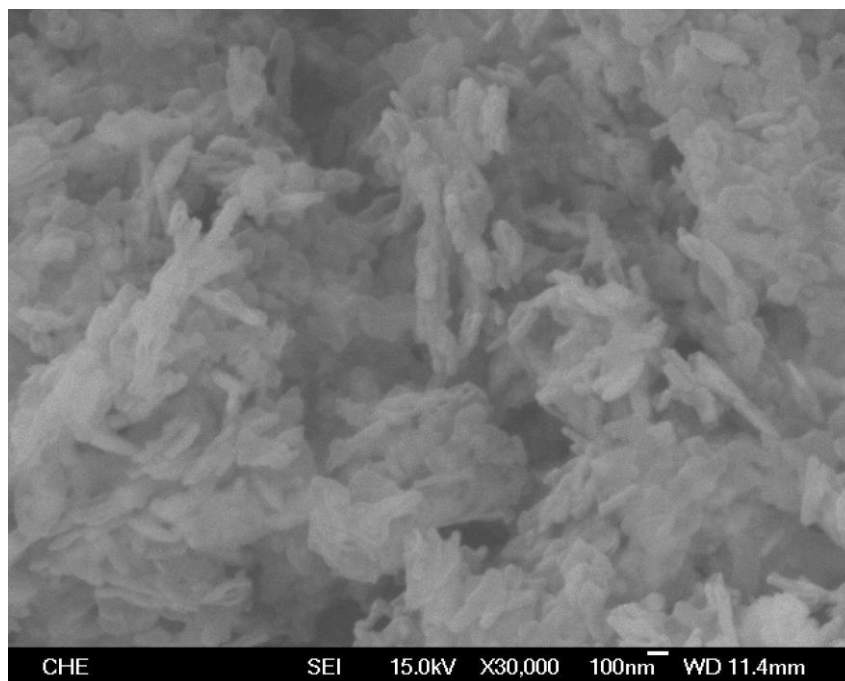


圖 4-67 Cu/SiO<sub>2</sub>(重量比=30%:70%)觸媒 SEM 圖(30000 倍)。

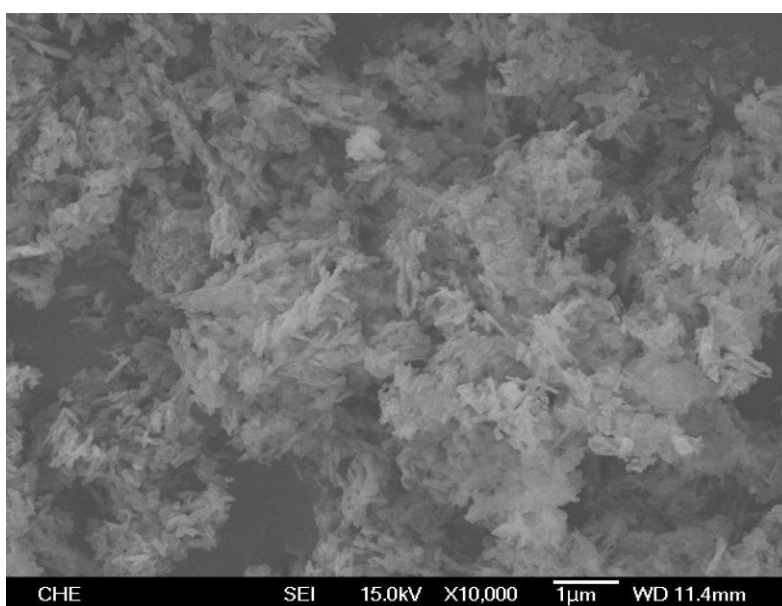


圖 4-68 Cu/SiO<sub>2</sub>(重量比=30%:70%)觸媒 SEM 圖(10000 倍)。

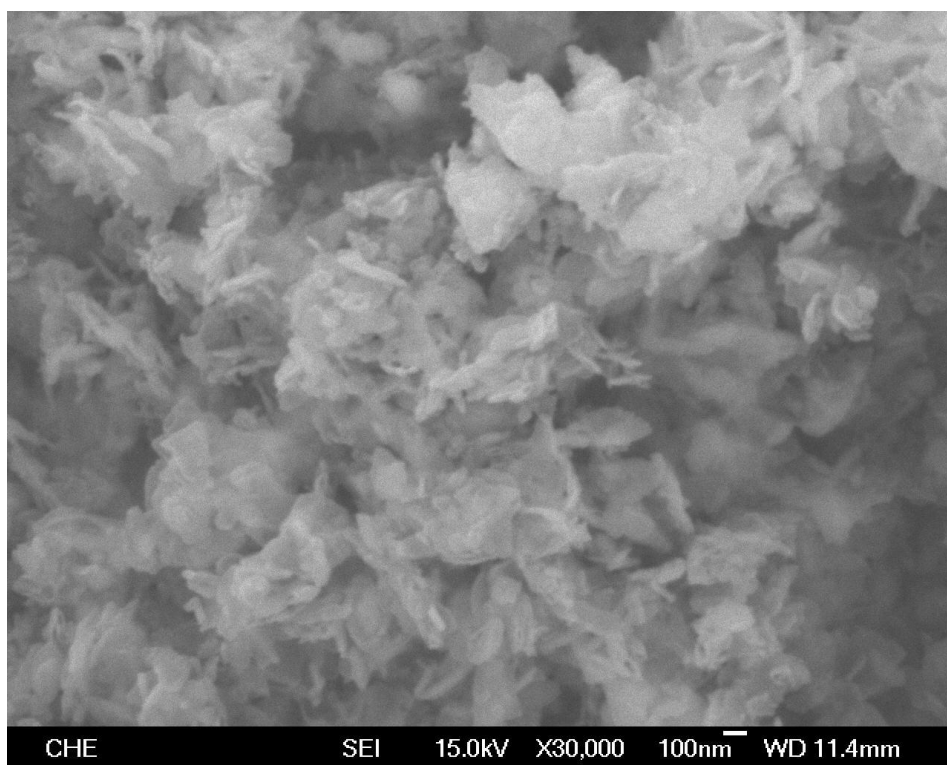


圖 4-69 Cu/SiO<sub>2</sub>(重量比=40%:60%)觸媒 SEM 圖(30000 倍)。

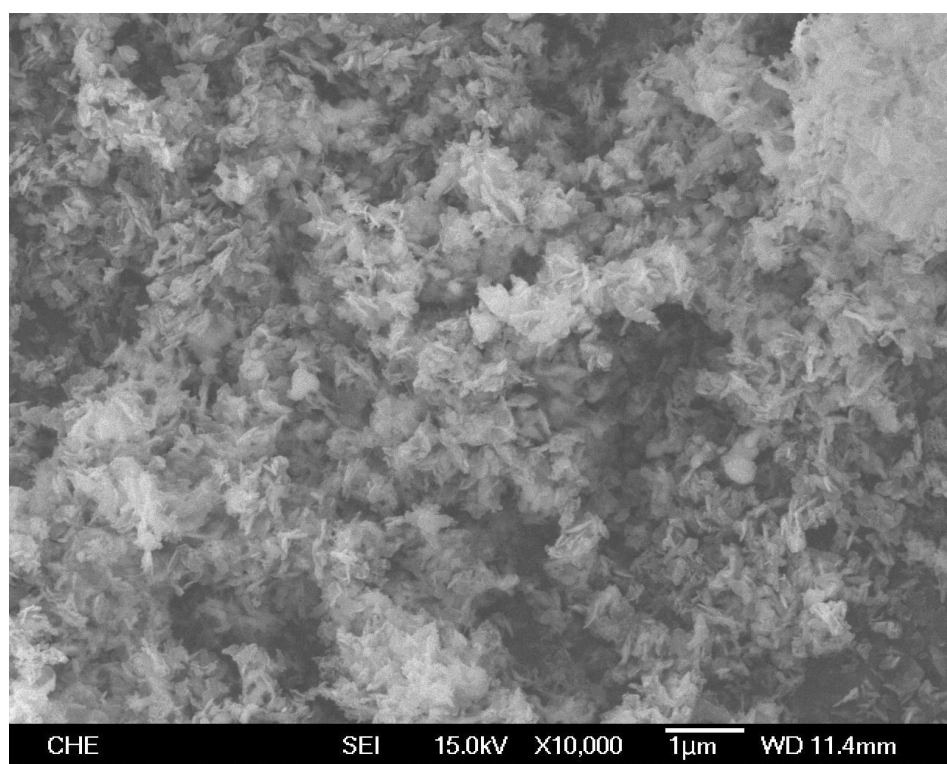


圖 4-70 Cu/SiO<sub>2</sub>(重量比=40%:60%)觸媒 SEM 圖(10000 倍)。

#### 4.15.4 CuO-Ce/SiO<sub>2</sub> 觸媒

取5克製備完成的Cu/SiO<sub>2</sub>(重量比Cu: SiO=30%:70%)加入2 克 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O溶於40毫升去離子水，攪拌四小時過濾、烘乾後經煅燒400°C及還原觸媒，將樣品進行EDS偵測樣品所含元素之定性和定量分析，如表4.35所示。

表 4-35 Cu-Ce/SiO 觸媒之組成。

元素	重量比(%)	原子比(%)
O	37.67%	64.49%
Si	18.48%	18.03%
Cu	37.86%	16.32%
Ce	5.99%	1.17%

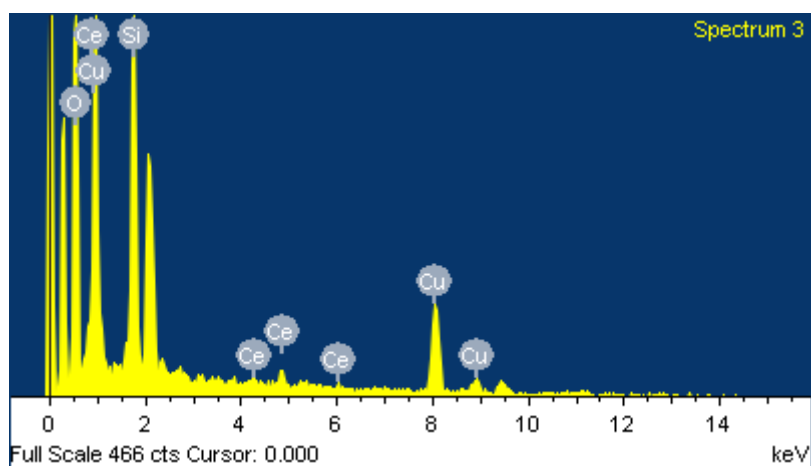


圖 4-71 Cu-Ce/SiO<sub>2</sub> 觸媒 EDS 圖。

(C)FE-SEM (場發式電子顯微鏡)分析表面型態。

圖4.72、4.73為Cu-Ce/SiO<sub>2</sub>觸媒其表面構造，可由圖看出觸媒表面式由許多細小長條狀組成。

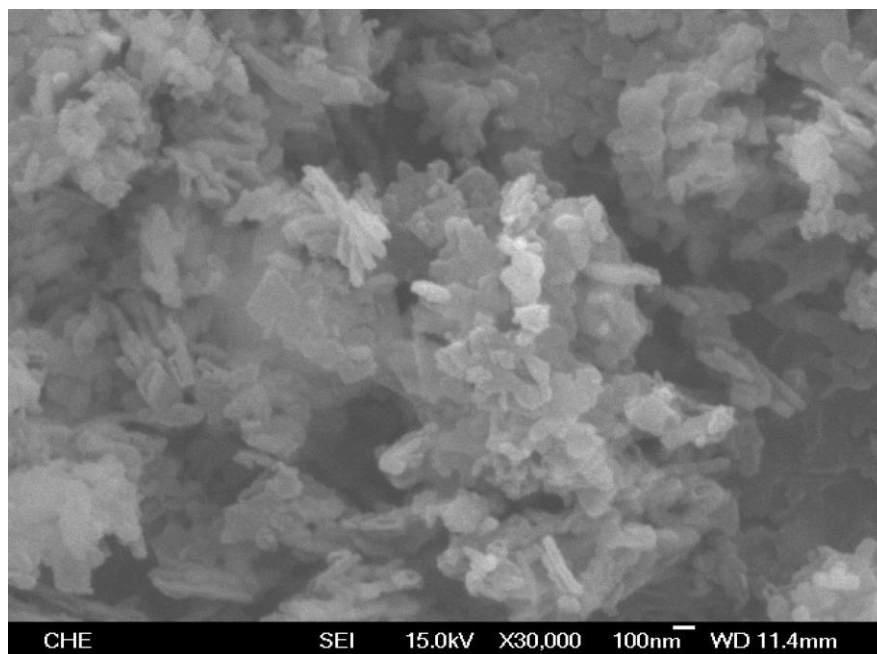


圖 4-72 Cu-Ce/SiO<sub>2</sub> 觸媒 SEM 圖(30000 倍)。

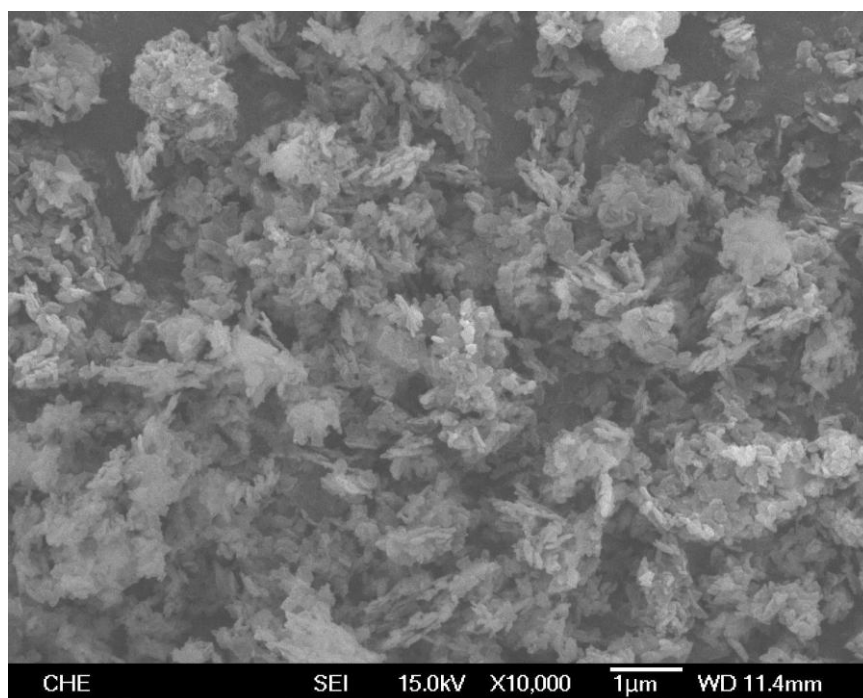


圖 4-73 Cu-Ce/SiO<sub>2</sub> 觸媒 SEM 圖(10000 倍)。

#### 4.15.5 銅鋅觸媒

銅鋅是由廠商提供，為不含鉻金屬之觸媒，其組成如表4.36所示，本數據是利用TFSEM-JOEL 7000F所掛載之EDS分析而得。

表 4-36 銅鋅觸媒之組成。

元素	重量比(%)	原子比(%)
O	24.10%	56.11%
Mn	2.48%	1.68%
Cu	22.72%	13.32%
Zn	50.69%	28.88%



(C)FE-SEM (場發式電子顯微鏡)分析表面型態。

圖4.74、4.75為銅鋅觸媒其表面構造，可由圖看出觸媒表面式由許多細小片狀所組成。

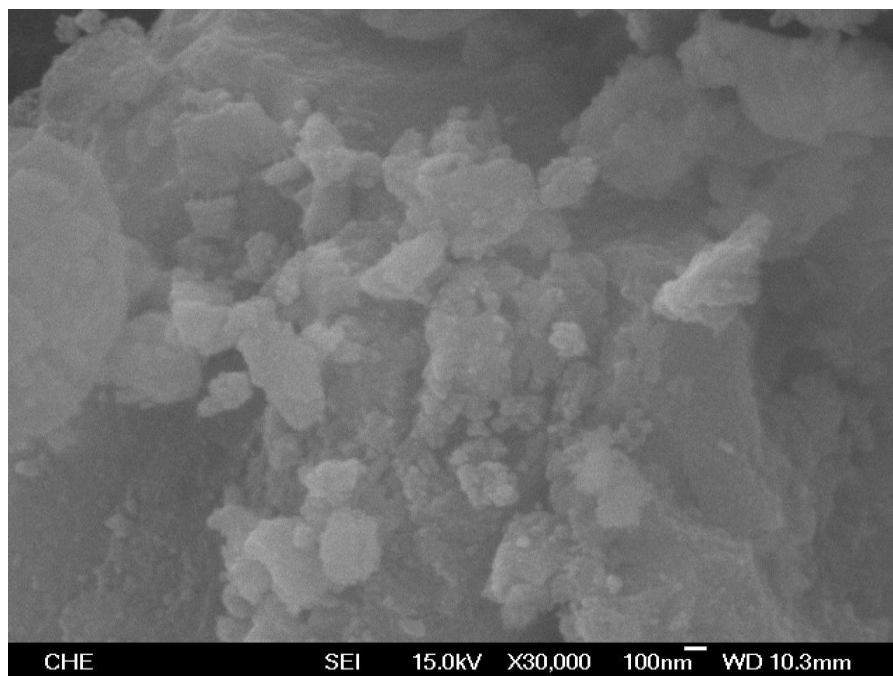


圖 4-74 銅鋅觸媒 SEM 圖(30000 倍)。

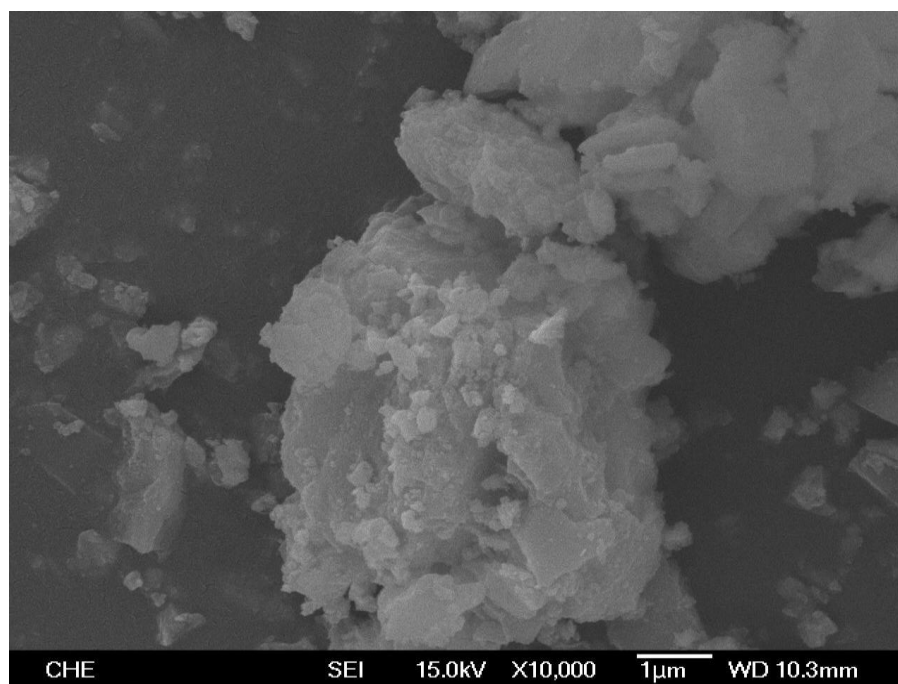


圖 4-75 銅鋅觸媒 SEM 圖(10000 倍)。

# 第五章 結論與建議

## 5-1 結論

本研究探討乳酸乙酯氫化以及甘油氫化生成 1,2-丙二醇 之觸媒，並利用批式高壓反應器、連續式填充床反應器進行研究，以找尋最佳之反應條件，實驗結果如下：

### (A)溫度影響

#### I. 乳酸乙酯在批式反應器中之加氫反應

此反應對溫度的敏感性很高，由批式反應器之數據可看出在反應液濃度為 0.55M，壓力為 1300Psi，反應時間 6 小時的條件下，最佳的反應溫度為 150°C，溫度上升至 170°C 或下降至 130°C 時都大大降低了 1,2-丙二醇的產率。

#### II. 乳酸乙酯在固定床反應器中加氫反應

固定床反應器之結果顯示，反應溫度的改變除了影響 1,2-丙二醇的產率外，也影響了副產物的產率。溫度太高，容易造成過度反應，使得副產物正丙醇、異丙醇的生成量增加；溫度 200°C 時，1,2-丙二醇產率可以達到 93.45%，溫度往上提升，會造成 1,2-丙二醇產率減少，副產物丙醇的產率增加；溫度往下降，副產物的產率減少，產物 1,2-丙二醇產率也隨著轉化率的下降而下降，故最佳溫度為 200°C。

### III. 甘油在批式反應器中之加氫反應

利用銅鉻觸媒在批式反應器中於 150°C 至 180°C 間催化甘油之氫化反應，在 170°C 時，1,2-丙二醇產率為 31.16%，將溫度提升至 180°C 時，產率增為 90.70%，由此看出溫度對於此反應的產物組成有極大的影響。

#### (B) 壓力影響

在乳酸乙酯加氫之批式反應、乳酸乙酯加氫之固定床反應、甘油加氫之批式反應中，壓力提高，均可增加 1,2-丙二醇的產率。但在乳酸乙酯加氫之固定床反應中，壓力提高使得 1,2-丙二醇的產率增加外，同時也增加了副產物丙醇的產量。

#### (C) 觸媒顆粒大小

乳酸乙酯加氫之固定床反應中，將原本的觸媒(直徑:3.23mm 長度:3.42mm)壓碎減少其顆粒大小變為 12mesh 到 24mesh 之間而增加了反應液接觸的面積，由數據顯示，觸媒未壓碎時乳酸乙酯的轉化率為 86.14%，1,2-丙二醇產率為 84.71%，壓碎後乳酸乙酯的轉化率為 97.80%，1,2-丙二醇產率為 93.45%，產率及轉化率均有明顯的增加。

#### (D) 填充石英砂之影響

乳酸乙酯加氫之固定床反應中，混合填入與銅鉻觸媒體積比為 1:1 的石英砂進行反應，由數據顯示，在進料流量為 7.5ml/hr 時，未加入石英砂時，產率為 93.45%，加入石英砂後的產率為 93.33%，差異不明顯，但在進料流量為 15.5ml/hr 時，未加入石英砂時產率為 81.15%，加入石英砂後的產率為 88.86%，推測是未填入石英砂時有 channeling 之現象，而影響了實驗結果。

#### (E) 觸媒種類

在甘油加氫之批式反應中，嘗試了不同種類觸媒進行反應，其中催化性能最好的觸媒為銅鉻觸媒，產率可達 97.37%，催化性能明顯的比其他種類觸媒好。

## 5-2 建議

1. 在乳酸乙酯之固定床反應中使用的為銅鉻觸媒，可以找尋其他不同組成的觸媒，並探討其對於產率的影響。
2. 在甘油加氫反應中所使用的觸媒  $\text{Cu/SiO}_2$ ，可以製備不同比例的  $\text{Cu/SiO}_2$  觸媒進行反應，並探討  $\text{Cu/SiO}_2$  觸媒在不同比例下之影響。
3. 製備的  $\text{Cu/SiO}_2$  觸媒，利用 BET 分析，比表面積測出來的比表面積值僅為  $38.567 \text{ m}^2/\text{g}$ ，有可能是煅燒過程造成了燒結現象，影響了觸媒的比表面積，可改變煅燒溫度以及觸媒還原溫度，並探討此些改變對於產物之產率影響。
4. 甘油加氫反應中所使用的觸媒載體為  $\text{SiO}_2$ ，可利用不同載體如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  等，加以探討不同載體對於甘油加氫反應之影響。
5. 乳酸乙酯之固定床反應中，我們加入與銅鉻觸媒體積比為 1:1 的石英砂混合，是為了防止 Hot Spot 及 Channeling 的現象的產生，可以尋找一些導熱性質更好的填充物替代石英砂。

## 第六章 參考文獻

- [1] 鄭軍,“1,2-丙二醇國內外生產現狀及發展前景”,中國石油大學,熱固性樹脂(2009)24 卷第 1 期。
- [2] 陳介武,“生質柴油帶來新的低價工業原料-甘油”,美國黃豆出口協會。
- [3] Ge Luo, Shirun Yan, Minghua Qiao, Kangnian Fan, “RuB/Sn-SBA-15 Catalysts: Preparation, characterization, and catalytic performance in ethyl lactate hydrogenation”, *Applied Catalysis A: General* 332 (2007) 79–88.
- [4] Ge Luo, Shirun Yan, Minghua Qiao, Kangnian Fan, “Effect of tin on RuB/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the hydrogenation of ethyl lactate to 1,2-propanediol”, *Applied Catalysis A: General* 275(2004)95–102.
- [5] Zhigang Zhang, James E. Jackso, Dennis J. Miller, “Aqueous-phase hydrogenation of lactic acid to propylene glycol”, *Applied Catalysis A: General* 219 (2001) 89–98.
- [6] 崔芳,陳靜,夏春谷,黃志威,張新志,童進,“甘油加氫製備 1,2-丙二醇的方法”,中國科學院蘭州化學物理研究所,中華人民共和國專利號 CN 101195557A。
- [7] Fang Cul, Jing Chen, Chungu Xla, Haixiao Kang, Xinzhi Zhang, Jin Tong, Xuemei Li, “A method for producing 1,2-propylene glycol using glycerol”, EUROPEAN PATENT EP2070902B1.
- [8] 郝順利,彭偉才,趙寧,肖福魁,魏偉,孫予罕,李海,“不同載體負載 Cu 催化劑上甘油氫解製 1,2-丙二醇催化性能的研究”,*燃料化學學報*, (2012)第 40 卷第 5 期。

- [9] Yoshinao Nakagawa, Keiichi Tomishige, “Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis” *Catalysis Science & Technology* (2011), 1, 179–190.
- [10] 王致凱, “乳酸酯化觸媒之研究”, 東海大學化學工程與材料工程系碩士論文(2011)
- [11] 邱筱雯, “氧化矽擔體銅觸媒應用於氧化性甲醇蒸氣重組產製氫氣之研究”, 中央大學化學工程與材料工程系碩士論文(2007)。
- [12] 吳紹秦, “琥珀酸二乙酯氫化之研究”, 東海大學化學工程與材料工程系碩士論文(2011)
- [13] Ram Prasad, Pratichi Singh, “Applications and Preparation Methods of Copper Chromite Catalysts: A Review”, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*(2011), vol. 6, No. 2, 1-51.
- [14] Kochurani George, S Sugunan, “Nickel substituted copper chromite spinels: Preparation, characterization and catalytic activity in the oxidation reaction of ethylbenzene”, *Catalysis Communications* (2008) ,vol.9,2149-2153.
- [15] Kochurani George, S Sugunan, “Catalytic oxidation of cyclohexane over Cu-Zn-Zr ternary spinel” , *React.Kinet.Catal.Lett*(2008) ,vol.94,253-260.
- [16] Sanghamitra Barman, Narayan C. Pradhan, “Kinetics of Reductive Isopropylation of Benzene with Acetone over -Loaded Nano-Copper Chromite H-Mordenite”, *Ind. Eng.Chem. Res*(2006),vol.45,3481-3487.
- [17] Ippei Furikado, Tomohisa Miyazawa, Shuichi Koso, Akira Shimao, Kimio Kunimori, Keiichi Tomishige, “Catalytic performance of Rh/SiO<sub>2</sub> in glycerol reaction under hydrogen” , *Institute of Materials Science, University of Tsukuba*.