

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



研究生:蔡侑霖 撰

中華民國一百零四年七月

## 誌謝

本篇論文得以完成，首先感謝我的指導教授 李國禎博士於實驗上的督促及指導，適時的在關鍵處給我提點及意見，讓我在這個實驗室中成長，在老師的幫助下，使我的碩士論文順利完成，得以順利在東海化材所完成學業，在此致上最深的謝意。

同時感謝我的父母，在求學的路途上給予我精神以及經濟上的支持，使我能於一個無憂環境下，順利完成學業。感謝實驗室學長李俊穎、學姊李靜宜在實驗中共同討論，一起加油打氣，一起堅信著我們三個會一起畢業，希望我們永遠記得這一年我們與老師共同努力的成果，也感謝我的大學同學李昕蕙及林庭立、學弟劉怡辰在生活上課業上的互相幫忙，由衷希望在 105 年他們能順利完成碩士學業。

最後，謹以此論文之研究成果獻給關愛我的所有家人、師長及朋友同學，感謝。

## 摘要

1,4-丁二醇(BDO)是一種高經濟價值的化工原料，可為生產有  $\gamma$ -丁內酯(GBL)、四氫呋喃 (THF)、聚對苯二甲酸二丁酯(PBT)之原料，其下游產品廣泛應用於工程塑膠、溶劑、農藥、增塑劑、皮革、纖維等民生用品。

本論文使用銅鉻觸媒與銅鉻-Pd(100:1)觸媒在固定床反應器中催化丁二酸二乙酯之氫解反應以同時生成 1,4-丁二醇(BDO)、 $\gamma$ -丁內酯(GBL)、四氫呋喃 (THF)及丁醇，藉由改變進料流量、反應溫度、反應壓力、觸媒種類，尋找出最適當的 1,4-丁二醇(BDO)生產條件。

使用銅鉻觸媒進行氫解反應，在  $200^{\circ}\text{C}$ 、400psi、 $\frac{1}{10\text{h}}$ WHSV 下 BDO 最高產率為 38%，選擇率為 39.91%。而銅鉻-Pd(100:1)觸媒進行氫解反應，在相同反應條件下，1,4-丁二醇(BDO)最高產率為 49%，選擇率為 51.3%。實驗結果顯示，THF、丁醇的產率因加入 Pd 金屬而顯著減少，所以導致 BDO 產率、選擇率顯著增加。

本研究之銅鉻觸媒、銅鉻-Pd(100:1)以及銅鉻-Pd(200:1)觸媒以場發式電子顯微鏡(FE-SEM)、X 能量散譜儀(EDS)、表面積與孔洞分析儀(BET)、X 光繞射儀(XRD)、程溫還原(TPR)、熱重分析儀(TGA)、感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)加以分析，以探討觸媒之特性和其催化性能之關聯性。

## Abstract

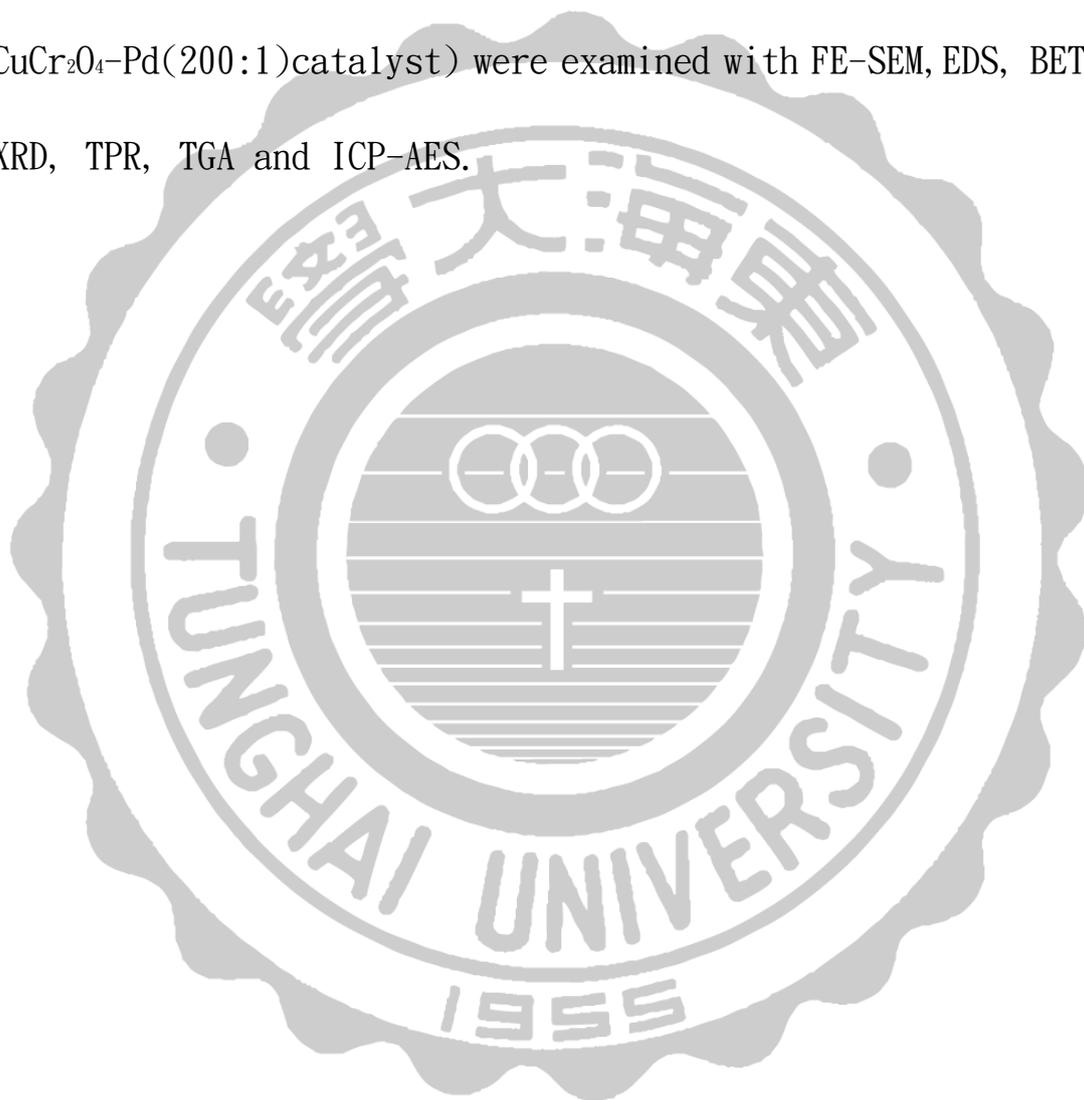
1,4- butanediol(BDO) is an industrial chemical with high economical value. It can be used to produce  $\gamma$ -Butyrolactone(GBL), tetrahydrofuran(THF), polybutylene terephthalate(PBT).Which are wildy used in engineering plastics , solvent , pesticide , plasticizers , leather and fiber.

This thesis uses  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  catalyst and  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}$  catalyst for producing 1,4- butanediol(BDO),  $\gamma$ -Butyrolactone(GBL) Tetrahydrofuran(THF) and n-butanol from hydrogenolysis of diethyl succinate in a packed bed reactor. By changing feed flow rate, reaction temperature, reaction pressure, the optimum conditions for producing 1,4- butanediol(BDO) were found.

At  $200^\circ\text{C}$ , 400psi and  $\frac{1}{10\text{h}}$ WHSV ,the maximum BDO yield obtained was 38% and selectivity was 39.91% by using  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  catalyst.Under the same reaction condition ,the maximum BDO yield obtained was 49% and selectivity was 51.3% by using  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}$  catalyst.

Experiment results indicated that THF and n-butanol yields decreased after Pd addition, which resulted in the increase of BDO yield and selectivity.

Catalyst of this thesis ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(200:1)$  catalyst) were examined with FE-SEM, EDS, BET, XRD, TPR, TGA and ICP-AES.



# 目錄

第一章 緒論.....	1
1.1 1,4-丁二醇 (BDO)簡介 <sup>[1]</sup> .....	1
1.2 四氫呋喃 (THF)簡介 <sup>[2]</sup> .....	3
1.3 $\gamma$ -丁內酯 (GBL)簡介 <sup>[1][3]</sup> .....	5
1.4 研究動機.....	7
第二章 文獻回顧.....	8
2.1 1,4-丁二醇(BDO)製程 <sup>[1][2][3]</sup> .....	8
2.1.1 Reppe 法.....	9
2.1.2 環氧丙烷法 <sup>[8]</sup> .....	10
2.1.3 丁二烯法.....	11
2.1.4 順酐法.....	12
2.2 琥珀酸氫化法簡介 <sup>[5]</sup> .....	16
2.3 銅鉻觸媒簡介 <sup>[2]</sup> .....	17
2.3.1 觸媒原理 <sup>[1][2][3]</sup> .....	19
2.3.2 觸媒之合成方法 <sup>[1][2][3]</sup> .....	20
2.4 鈰金屬.....	23
2.5 煅燒與還原程序.....	24
2.5.1 煅燒程序.....	24
2.5.2 還原程序.....	25
2.6 觸媒活性的衰退.....	26
第三章 實驗系統.....	28
3.1.1 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 觸媒的製備 <sup>[1][2]</sup> .....	28
3.1.2 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -Pd(重量比 Cu: Pd = 100:1)觸媒的製備 <sup>[7]</sup> .....	30
3.1.3 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -Pd(Cu: Pd = 200:1)觸媒的製備.....	31
3.2 琥珀酸二乙酯氫解反應.....	32
3.3 反應物及產物之定性、定量分析.....	34
3.3.1 氣相層析分析法 <sup>[1][2]</sup> .....	34
3.3.2 定性分析.....	37
3.3.3 定量分析(內部標準品法) <sup>[1][2]</sup> .....	38
3.4 熱場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM).....	42
3.5 能量散佈分析儀(EDS).....	43
3.6 表面積與孔洞分析實驗(BET).....	45
3.6.1 BET 表面積之測定原理.....	45
3.6.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗.....	46
3.7 X 射線粉末繞射儀(XRD).....	47
3.8 程溫還原(TPR).....	49

3.9 實驗藥品與儀器.....	52
第四章實驗結果與討論.....	54
I. 琥珀酸二乙酯氫化反應.....	54
4.1 液體流量對琥珀酸二乙酯氫化反應影響(CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 觸媒).....	55
4.1.1 反應溫度為 180°C、壓力 400psi.....	71
4.1.2 反應溫度為 190°C、壓力 400psi.....	73
4.1.3 反應溫度為 200°C、壓力 400psi.....	75
4.1.4 反應溫度為 210°C、壓力 400psi.....	77
4.2 反應溫度對琥珀酸二乙酯氫化反應影響(CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 觸媒).....	63
4.2.1 進料流量 2(g/h)、壓力 400psi.....	63
4.2.2 進料流量 4(g/h)、壓力 400psi.....	65
4.2.3 進料流量 6(g/h)、壓力 400psi.....	67
4.2.4 進料流量 8(g/h)、壓力 400psi.....	69
4.3 液體流量對琥珀酸二乙酯氫化反應影響(CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)觸媒).....	70
4.3.1 反應溫度為 180°C、壓力 400psi.....	71
4.3.2 反應溫度為 190°C、壓力 400psi.....	73
4.3.3 反應溫度為 200°C、壓力 400psi.....	75
4.3.4 反應溫度為 210°C、壓力 400psi.....	77
4.4 反應溫度對琥珀酸二乙酯氫化反應影響(CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -pd(100:1)觸媒).....	79
4.4.1 進料流量 2(g/h)、壓力 400psi.....	79
4.4.2 進料流量 4(g/h)、壓力 400psi.....	81
4.4.3 進料流量 6(g/h)、壓力 400psi.....	83
4.4.4 進料流量 8(g/h)、壓力 400psi.....	85
4.5 液體流量對琥珀酸二乙酯氫化反應影響(CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(200:1)觸媒).....	87
4.5.1 反應溫度為 210°C、壓力 400psi.....	87
4.6 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 與 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)轉化率及產率之比較.....	89
4.6.1 進料流量 2(g/h)、壓力 400psi.....	89
4.6.2 進料流量 4(g/h)、壓力 400psi.....	91
4.6.3 進料流量 6(g/h)、壓力 400psi.....	93
4.6.4 進料流量 8(g/h)、壓力 400psi.....	95
4.7 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 反應級數及活化能.....	97
4.7.1 反應級數分析.....	97
4.7.2 假設 α=0(零級反應).....	98
4.7.3 假設 α=1(一級反應).....	99
4.7.4 假設 α=2(二級反應).....	100
4.7.5 活化能分析(一級反應).....	101
4.8 酸量計算.....	104
4.8.1 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 觸媒反應前之總酸量分析.....	104

4.8.2 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)觸媒反應前之總酸量分析 .....	107
4.9 觸媒分析 .....	110
4.9.1 BET 表面積與孔洞分析 .....	110
4.9.2 EDS (X 能量散譜儀)分析結果 .....	111
4.9.3 程溫還原(TPR)之分析 .....	113
4.9.4 X 射線粉末繞射儀 .....	115
4.9.5 FE-SEM (場發式電子顯微鏡)分析結果 .....	117
4.9.6 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析 .....	122
第五章 結論與建議 .....	123
第六章 參考文獻 .....	126



## 表目錄

表 1.1 1,4-丁二醇(BDO)衍生之產品.....	2
表 1.2 四氫呋喃(THF)衍生之產品.....	4
表 1.3 $\gamma$ -丁內酯(GBL)衍生之產品.....	6
表 2.1 1,4-丁二醇(BDO)主要生產方式.....	8
表 2.2 生產 BDO 主要製程方法優缺點整理 <sup>[1][2][3]</sup> .....	14
表 2.3 全球 BDO 主要生產廠商 <sup>[4]</sup> .....	15
表 3.1 氣相層析儀之分析條件.....	35
表 3.2 琥珀酸二乙酯氣相層析儀滯留時間.....	37
表 3.3 藥品等級與製造商一覽表.....	52
表 3.4 儀器設備型號與廠商一覽表.....	53
表 3.5 氣體與製造商一覽表.....	53
表 4.1 進料流量對氫解反應之影響(180°C).....	55
表 4.2 進料流量對氫解反應之影響(190°C).....	57
表 4.3 進料流量對氫解反應之影響(200°C).....	59
表 4.4 進料流量對氫解反應之影響(210°C).....	61
表 4.5 溫度對氫解反應之影響(液體流量:2g/h).....	63
表 4.6 溫度對氫解反應之影響(液體流量:4g/h).....	65
表 4.7 溫度對氫解反應之影響(液體流量:6g/h).....	67
表 4.8 溫度對氫解反應之影響(液體流量:8g/h).....	69
表 4.9 進料流量對氫解反應之影響(180°C).....	71
表 4.10 進料流量對氫解反應之影響(190°C).....	73
表 4.11 進料流量對氫解反應之影響(200°C).....	75
表 4.12 進料流量對氫解反應之影響(210°C).....	77
表 4.13 溫度對氫解反應之影響(液體流量:2g/h).....	79
表 4.14 溫度對氫解反應之影響(液體流量:4g/h).....	81
表 4.15 溫度對氫解反應之影響(液體流量:6g/h).....	83
表 4.16 溫度對氫解反應之影響(液體流量:8g/h).....	85
表 4.17 進料流量對氫解反應之影響(210°C).....	87
表 4.18 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 與 $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ 對氫解反應之影響.....	89
表 4.19 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 與 $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}$ 對氫化反應之影響.....	91
表 4.20 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 與 $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}$ 對氫解反應之影響.....	93
表 4.21 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 與 $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}$ 對氫化反應之影響.....	95
表 4.22 $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ 觸媒.....	102
表 4.23 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 觸媒.....	103
表 4.24 銅鉻觸媒 BET 數據.....	110
表 4.25 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 之觸媒組成.....	111

表 4.26  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ 之觸媒組成.....112  
表 4.27  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ 之觸媒組成.....112  
表 4.28 觸媒中金屬比例(ICP-AES) .....122

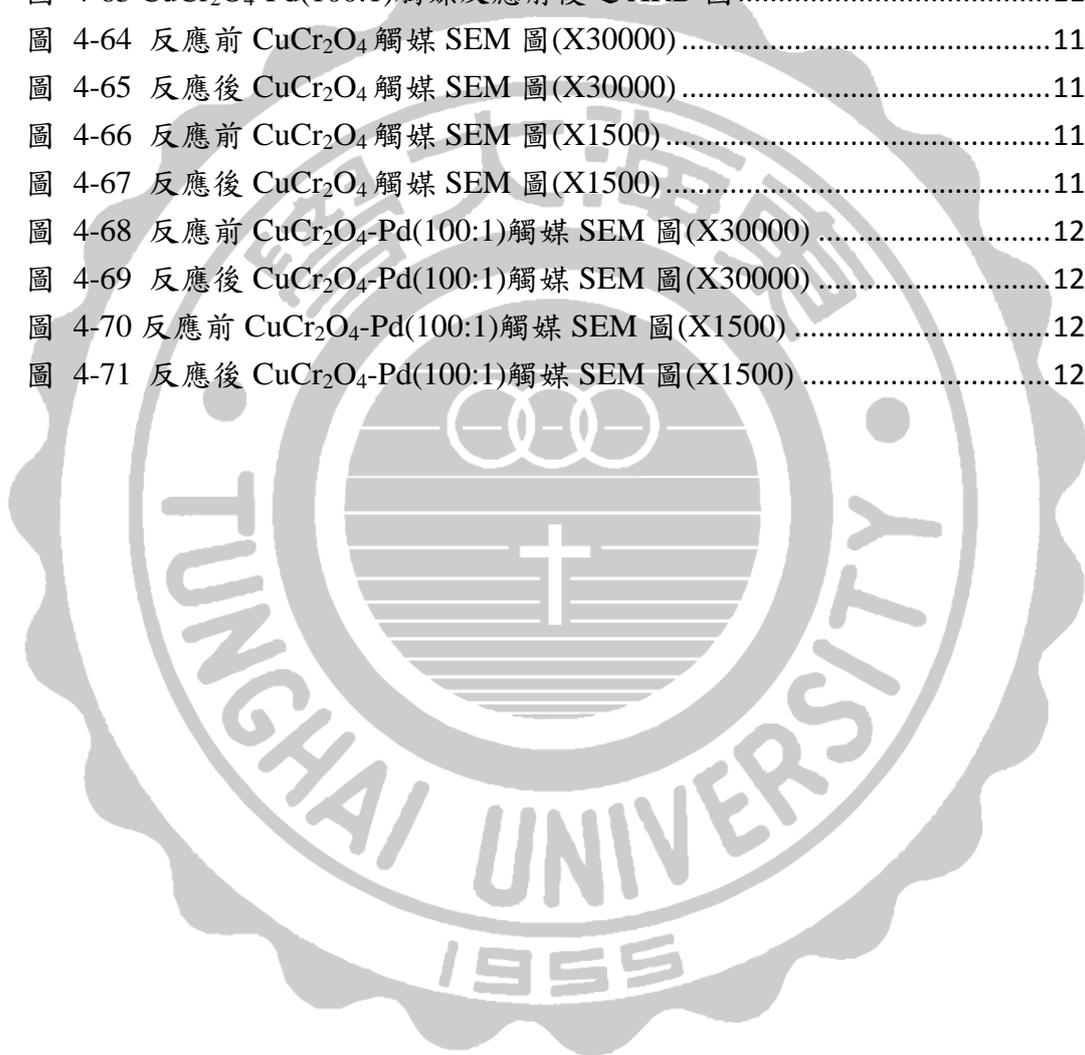


## 圖目錄

圖 1-1 1,4-丁二醇分子結構式 .....	1
圖 1-2 四氫呋喃 (THF) 分子結構式 .....	4
圖 1-3 $\gamma$ -丁內酯分子結構式 .....	6
圖 2-1 工業界丙烯醇法生產 BDO 流程圖 .....	10
圖 2-2 琥珀酸二乙酯反應圖 .....	16
圖 3-1 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 觸媒顆粒大小 .....	28
圖 3-2 觸媒還原系統 .....	29
圖 3-3 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -Pd(100:1) 觸媒顆粒大小 .....	30
圖 3-4 固定床連續式反應裝置圖 .....	33
圖 3-5 GC 裝置示意圖 .....	35
圖 3-6 FID 裝置示意圖 .....	36
圖 3-7 琥珀酸二乙酯氣相層析儀滯留時間圖 .....	37
圖 3-8 四氫呋喃 (THF) 之校正曲線 .....	39
圖 3-9 Ethanol 之校正曲線 .....	39
圖 3-10 Butanol 之校正曲線 .....	40
圖 3-11 Diethyl succinate 之校正曲線 .....	40
圖 3-12 GBL 之校正曲線 .....	41
圖 3-13 1,4-丁二醇 (BDO) 之校正曲線 .....	41
圖 3-14 X 光繞射分析原理示意圖 .....	48
圖 3-15 TPR 實驗裝置圖 .....	50
圖 4-1 進料流量對轉化率之影響(180°C) .....	56
圖 4-2 進料流量對產率之影響(180°C) .....	56
圖 4-3 進料流量對轉化率之影響(190°C) .....	58
圖 4-4 進料流量對產率之影響(190°C) .....	58
圖 4-5 進料流量對轉化率之影響(200°C) .....	60
圖 4-6 進料流量對產率之影響(200°C) .....	60
圖 4-7 進料流量對轉化率之影響(210°C) .....	62
圖 4-8 進料流量對產率之影響(210°C) .....	62
圖 4-9 溫度對轉化率之影響(進料流量為 2(g/h)) .....	64
圖 4-10 溫度對產率之影響(進料流量為 2(g/h)) .....	64
圖 4-11 溫度對轉化率之影響(進料流量為 4(g/h)) .....	66
圖 4-12 溫度對產率之影響(進料流量為 4(g/h)) .....	66
圖 4-13 溫度對轉化率之影響(進料流量為 6(g/h)) .....	68
圖 4-14 溫度對產率之影響(進料流量為 6(g/h)) .....	68
圖 4-15 溫度對轉化率之影響(進料流量為 8(g/h)) .....	70
圖 4-16 溫度對產率之影響(進料流量為 8(g/h)) .....	70

圖 4-17 進料流量對轉化率之影響(180°C).....	72
圖 4-18 進料流量對產率之影響(180°C).....	72
圖 4-19 進料流量對轉化率之影響(190°C).....	74
圖 4-20 進料流量對產率之影響(190°C).....	74
圖 4-21 進料流量對轉化率之影響(200°C).....	76
圖 4-22 進料流量對產率之影響(200°C).....	76
圖 4-23 進料流量對轉化率之影響(210°C).....	78
圖 4-24 進料流量對產率之影響(210°C).....	78
圖 4-25 溫度對轉化率之影響(進料流量為 2(g/h)).....	80
圖 4-26 溫度對產率之影響(進料流量為 2(g/h)).....	80
圖 4-27 溫度對轉化率之影響(進料流量為 4(g/h)).....	82
圖 4-28 溫度對產率之影響(進料流量為 4(g/h)).....	82
圖 4-29 溫度對轉化率之影響(進料流量為 6(g/h)).....	84
圖 4-30 溫度對產率之影響(進料流量為 6(g/h)).....	84
圖 4-31 溫度對轉化率之影響(進料流量為 8(g/h)).....	86
圖 4-32 溫度對產率之影響(進料流量為 8(g/h)).....	86
圖 4-33 進料流量對轉化率之影響(210°C).....	88
圖 4-34 進料流量對產率之影響(210°C).....	88
圖 4-35 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 與 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)轉化率比較(進料流量:2(g/h)).....	90
圖 4-36 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 與 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)產率比較(進料流量:2(g/h)).....	90
圖 4-37 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 與 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)轉化率比較(進料流量:4(g/h)).....	92
圖 4-38 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 與 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)產率比較(進料流量:4(g/h)).....	92
圖 4-39 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 與 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)轉化率比較(進料流量:6(g/h)).....	94
圖 4-40 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 與 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)產率比較(進料流量:6(g/h)).....	94
圖 4-41 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 與 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)轉化率比較(進料流量:8(g/h)).....	96
圖 4-42 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 與 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)產率比較(進料流量:8(g/h)).....	96
圖 4-43 190°C 琥珀酸二乙酯氫解假設 0 級反應數據圖.....	98
圖 4-44 180°C 琥珀酸二乙酯氫解假設 0 級反應數據圖.....	98
圖 4-45 190°C 琥珀酸二乙酯氫解假設 1 級反應數據圖.....	99
圖 4-46 180°C 琥珀酸二乙酯氫解假設 1 級反應數據圖.....	99
圖 4-47 190°C 琥珀酸二乙酯氫解假設 2 級反應數據圖.....	100
圖 4-48 180°C 琥珀酸二乙酯氫解假設 2 級反應數據圖.....	100
圖 4-49 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)DES 流量(8g/h)反應活化能圖.....	102
圖 4-50 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> DES 流量(8g/h)反應活化能圖.....	103
圖 4-51 反應前 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 觸媒吸附正丁胺後 TGA 圖.....	105
圖 4-52 反應前 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 觸媒.....	105
圖 4-53 反應後 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 觸媒吸附正丁胺後.....	106
圖 4-54 反應前 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)觸媒吸附正丁胺後 TGA 圖.....	108

圖 4-57 反應後 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)觸媒 .....	109
圖 4-56 反應後的 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)觸媒吸附正丁胺後 .....	109
圖 4-57 反應前 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 觸媒之 EDS 圖 .....	111
圖 4-58 反應前 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)觸媒之 EDS 分析圖 .....	112
圖 4-59 反應前 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)觸媒之 EDS 分析圖 .....	112
圖 4-60 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 之 TPR 圖譜 .....	113
圖 4-61 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)之 TPR 圖譜 .....	114
圖 4-62 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 觸媒反應前後之 XRD 圖 .....	115
圖 4-63 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)觸媒反應前後之 XRD 圖 .....	116
圖 4-64 反應前 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 觸媒 SEM 圖(X30000) .....	118
圖 4-65 反應後 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 觸媒 SEM 圖(X30000) .....	118
圖 4-66 反應前 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 觸媒 SEM 圖(X1500) .....	119
圖 4-67 反應後 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 觸媒 SEM 圖(X1500) .....	119
圖 4-68 反應前 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)觸媒 SEM 圖(X30000) .....	120
圖 4-69 反應後 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)觸媒 SEM 圖(X30000) .....	120
圖 4-70 反應前 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)觸媒 SEM 圖(X1500) .....	121
圖 4-71 反應後 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)觸媒 SEM 圖(X1500) .....	121



# 第一章 緒論

## 1.1 1,4-丁二醇 (BDO)簡介<sup>[1]</sup>

1,4-丁二醇，英文縮寫為 BDO，它的化學式： $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ，其結構式如圖 1-1 所示，室溫下為無色粘稠液體，是一種重要的化工產品。可當作溶劑、增濕劑、增塑劑及聚氨酯合成中的鍊增長劑和交聯劑，也可當作下游工業原料、其產物有  $\gamma$ -丁內酯 (GBL)、四氫呋喃 (THF)、聚對苯二甲酸二丁酯 (PBT) 等，如表 1.1 所示。

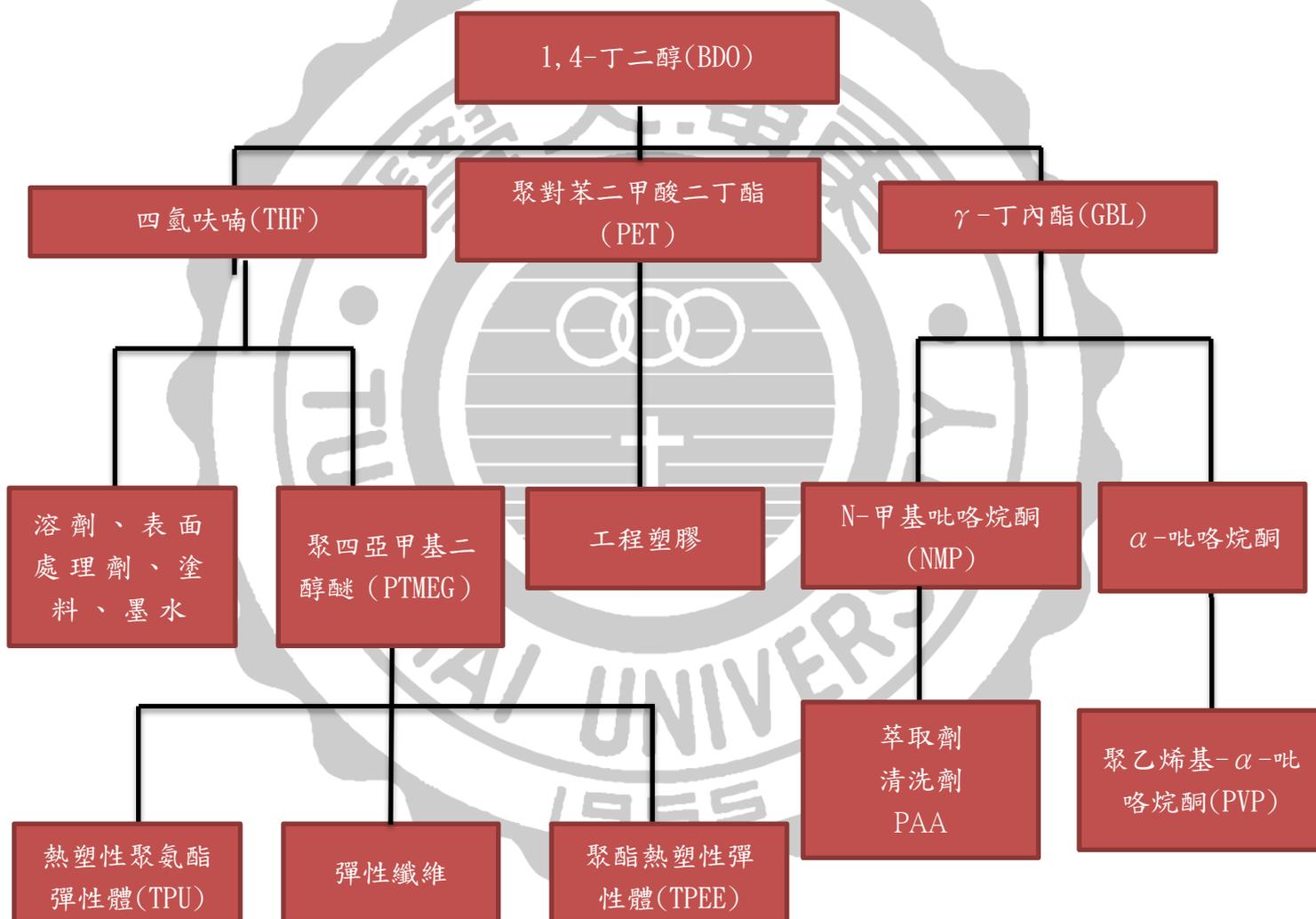


圖 1-1 1,4-丁二醇分子結構式

工業上，用乙炔與兩分子的甲醛反應生成 1,4-丁炔二醇再加氫的方法製取 1,4-丁二醇。它也可由琥珀酸或馬來酸的酸酐或酸酯氣相氫化得到。1,4-丁二醇在工業上主要用作塑料和纖維生產使用的溶劑及製取其他化工產品的原料。高溫及磷酸存在下，1,4-丁二醇失水環化，生成四氫呋喃 (THF)；在  $200^{\circ}\text{C}$  和鈦催化劑催化下，1,4-丁二醇脫氫生成  $\gamma$ -丁內酯 (GBL)。

THF 和 GBL 這兩者均是相當重要的工業溶劑及合成前體。此外聚對苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 為性能優良的工程塑膠，具有彈性好、化學特性優良的優點。上述三種 BDO 下游產品均具有高的經濟價值，因此 1,4-丁二醇(BDO)需求市場越來越大

表 1.1 1,4-丁二醇(BDO)衍生之產品



## 1.2 四氫呋喃 (THF)簡介 [2]

四氫呋喃 (THF)為無色、與水相溶的有機液體。其化學式可寫作  $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ ，其分子結構如圖 1-2 所示。它是一種重要的化工原料及性能優良的溶劑。除了廣泛用於表面塗料、防腐塗料、印刷油墨和薄膜塗料的溶劑外，THF 本身聚合成四亞甲基乙二醇醚 (PTMEG)，用來製造彈性纖維和特種橡膠。

四氫呋喃 (THF)是一種優良溶劑，其衍生產品如表 1.2 所示，可用於工業上生產漆及聚氯乙烯 (PVC) 時，作為溶劑。四氫呋喃 (THF) 可聚合成四亞甲基乙二醇醚 (PTMEG)；PTMEG 與甲苯二異氰酸酯 (TDI) 製成耐磨、耐油、強度高的特種合成橡膠；PTMEG 與 1,4 丁二醇 (BDO) 和對苯二甲酸二甲酯 (DMT) 可製成嵌段聚醚聚酯的彈性材料。

PTMEG 並與二苯基甲烷二異氰酸酯 (MDI) 製成聚氨酯纖維，即氨綸 (Spandex)。THF 在有機合成工業上可用於生產戊內酯、丁內酯、2,3 二氯四氫呋喃、1,4 二氯乙烷和吡咯烷酮等。THF 經硫化氫反應可生成四氫硫酚，可作為燃料氣體中的識別添加劑。

由於四氫呋喃 (THF) 本身擁有廣泛用途，且下游產品也具有經濟價值，因此，越受工業界所關注。

表 1.2 四氫呋喃(THF)衍生之產品

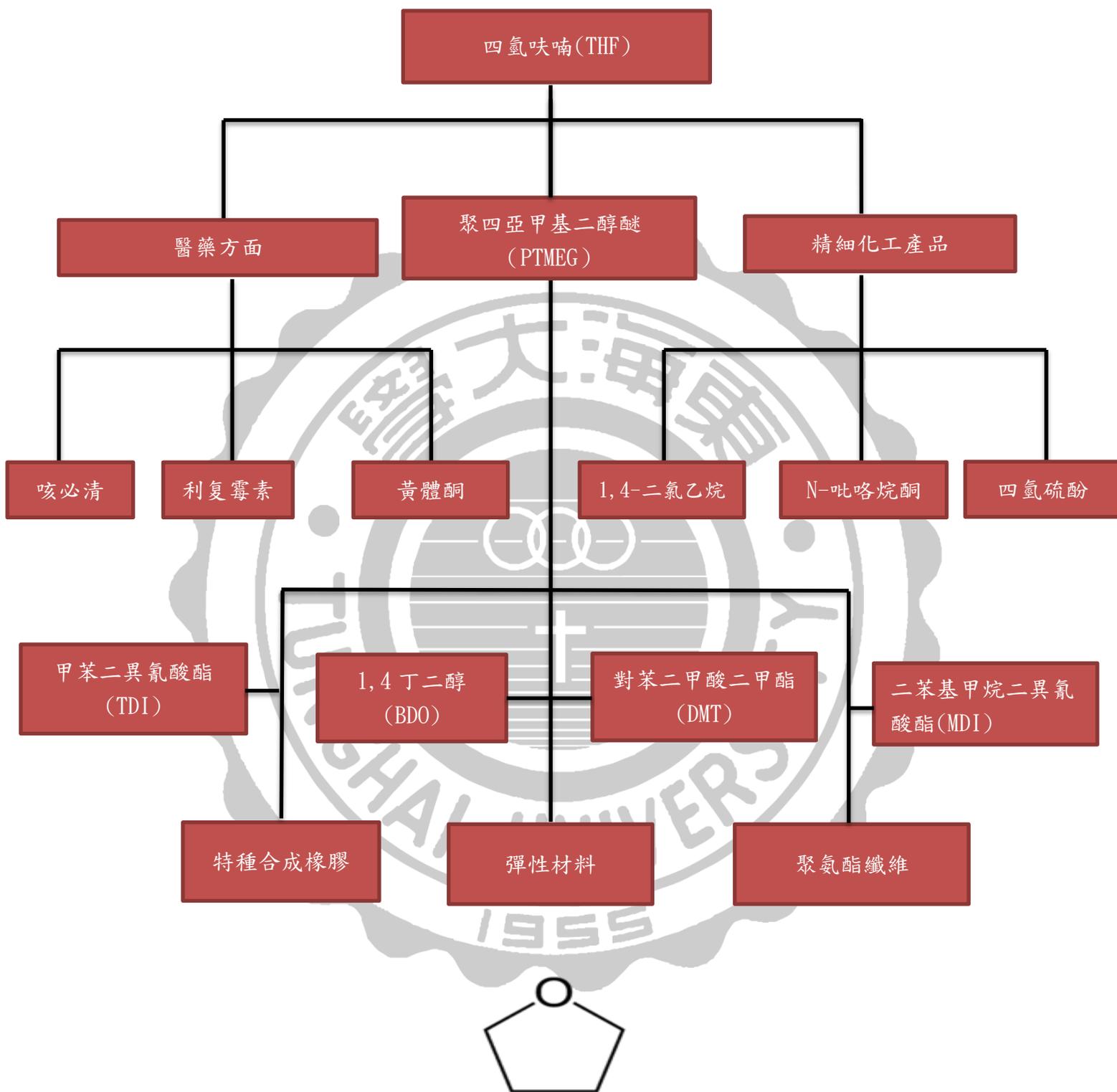


圖 1-2 四氫呋喃 (THF) 分子結構式

### 1.3 $\gamma$ -丁內酯 (GBL)簡介<sup>[1][3]</sup>

$\gamma$ -丁內酯 ( $\gamma$ -Butyrolactone, 簡稱 $\gamma$ -BL 或GBL), 如圖1-3所示, 別名為4-羥基丁酸內酯, 其分子結構如圖1-3所示。 $\gamma$ -丁內酯是無色氣體, 有類似丙酮的氣味, 是一種重要的精細化工中間體, 它具有高沸點, 溶解力強, 電導率高, 穩定性好等特徵, 能溶解各種有機和無機化合物, 常用作溶劑、萃取劑和吸收劑。

$\gamma$ -丁內酯可發生一系列開環或不開環的化學反應, 可用於環丙沙星、腦復康、維生素B1、聚乙烯基吡咯烷酮等的生產原料。其穩定的溶解性和電解性, 使其可作為高電導率的特殊溶劑, 用於鋰電池和電器的電解液。 $\gamma$ -丁內酯及其衍生物可廣泛的用於石油化工、紡織、香料、農藥和醫藥等工業領域。

$\gamma$ -丁內酯(GBL)擁有廣泛用途, 且生產之產品如表 1.3 所示, 也具有經濟價值, 因此也越來越受工業界所關注。

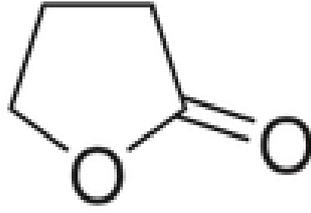
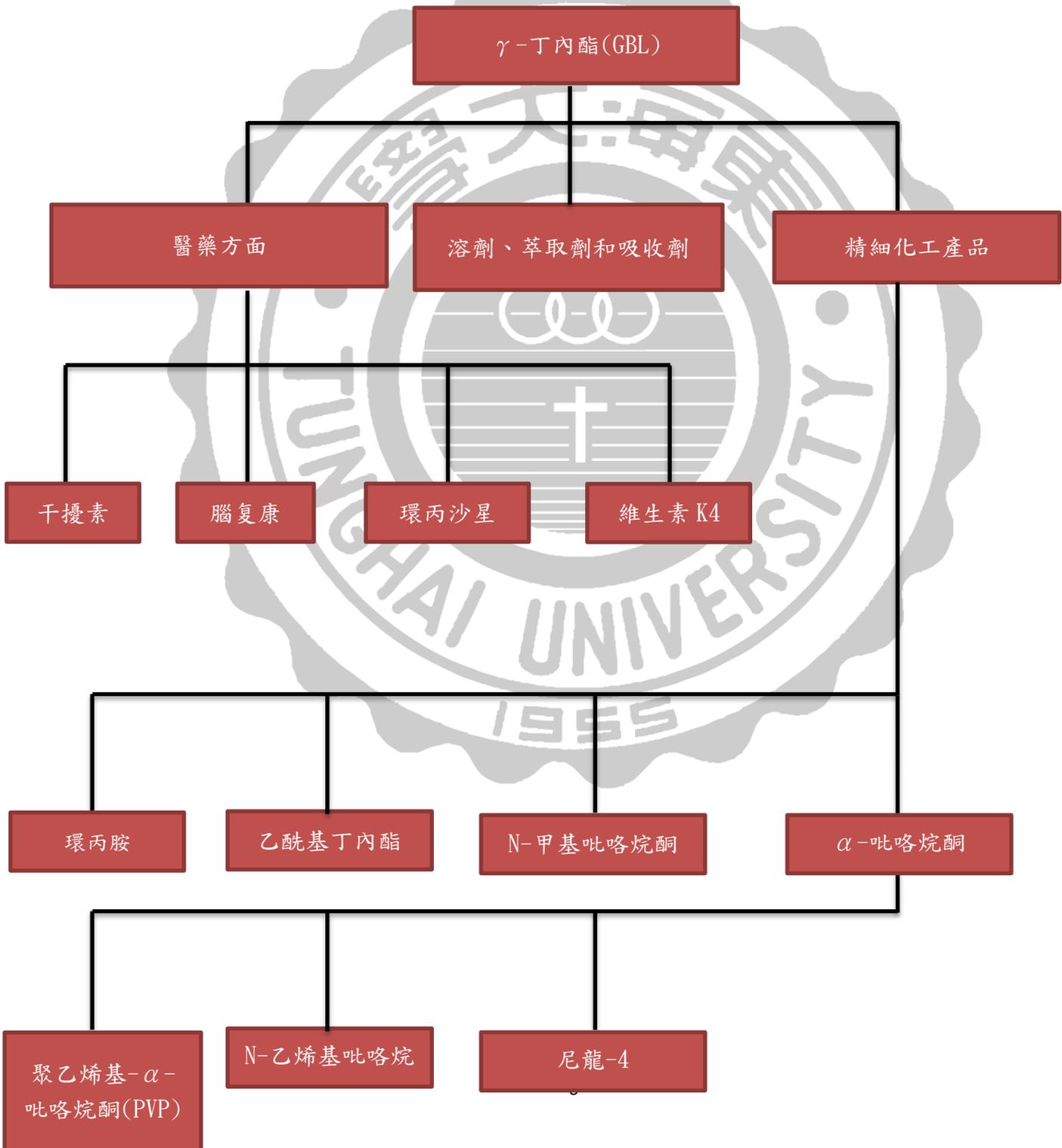


圖 1-3  $\gamma$ -丁內酯分子結構式

表 1.3  $\gamma$ -丁內酯(GBL)衍生之產品



## 1.4 研究動機

1,4-丁二醇 (BDO)、四氫呋喃(THF)、 $\gamma$ -丁內酯(GBL)，三種都是重要的化工原料，這三大化工原料可以進一步延伸出幾十種高附加值的有機化工產品，都是缺一不可的民生必需品，如聚四亞甲基乙二醇(PTMEG)、熱塑性聚氨酯彈性體橡膠(TPU)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和熱融膠等。

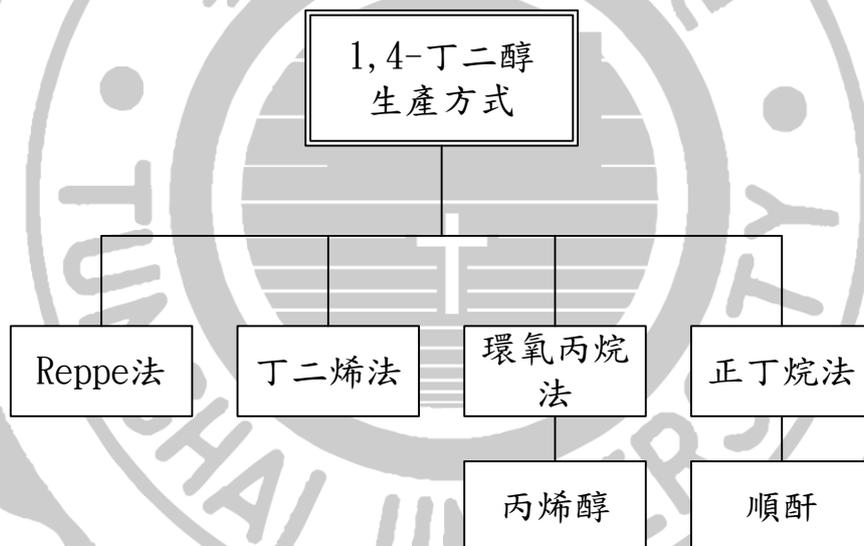
本論文主要在探討添加鈇金屬對琥珀酸二乙酯氫化觸媒的影響，此方法可改變原本銅鉻觸媒反應條件，研究琥珀酸二乙酯氫化反應在相對較低壓力(400psi)下，透過在不同溫度、液體流量下，生產出不同比例的 $\gamma$ -丁內酯(GBL)、四氫呋喃(THF)和1,4-丁二醇(BDO)。依此條件，找出最適當之反應條件。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 1,4-丁二醇(BDO)製程<sup>[1][2][3]</sup>

根據原料不同劃分，生產1,4-丁二醇(BDO)的方法很多，其中已實現工業化生產總共有4種，根據原料來命名可以分為主要幾種，有Reppe法、順酐法、丁二烯法和環氧丙烷法，如表2.1所示。

表 2.1 1,4-丁二醇(BDO)主要生產方式



### 2.1.1 Reppe 法

Reppe法，又稱炔醛法、甲醛炔化法，世界1,4-丁二醇生產中以Reppe法應用最為廣泛，佔世界總生產能力的40%以上。

此法是由30年代德國I.G法本公司（BASF公司的前身）Reppe等人開發成功，並於1940年由德國BASF公司實現工業化的1,4-丁二醇生產方法。

此製備法是以乙炔和甲醛為原料，在銅觸媒催化下，行炔化反應生成1,4-丁炔二醇。再由1,4-丁炔二醇行氫化反應生成1,4-丁二醇。

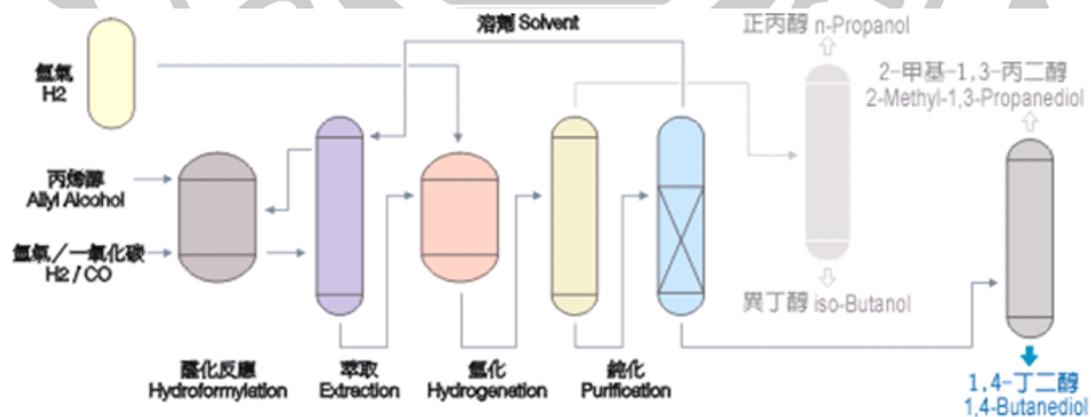
此傳統方的優點在於觸媒與產品無需分離，因此可減少分離產品上所需的操作費用，但此法因乙炔分壓較高，有爆炸的危險，在安全考量下反應器設計的安全係數高達12~20倍，使反應裝置龐大，設備造價費用高。此外乙炔在反應器中會進行聚合反應，生成聚乙炔會致使觸媒活性降低或是失去活性，同時聚合的聚乙炔也會堵塞管道，所以傳統的Reppe法已由改良的Reppe法取代。

改良法由美國 GAF 公司開發成功並應用工業生產，該法改用乙炔亞銅/鈹為催化劑，使得製程可在較低的乙炔分壓下進行丁炔二醇的合成，減少聚合物的生成，避免了管道堵塞，而且催化劑可以阻火防爆，增加其安全性，所以改良 Reppe 法具有設備投資低，裝置安全性高，生產操作週期長等特點。

### 2.1.2 環氧丙烷法<sup>[8]</sup>

環氧丙烷法又稱可樂麗法(Kuraray)，由日本 Kuraray 公司和美國 Lyondell 公司所開發的新製程法。此製程法是先將環氧丙烷催化異構化成丙烯醇，再由丙烯醇通入混合氣體下進行氫甲醯化反應，再繼續經由觸媒氫化反應成 1,4-丁二醇(BDO)。此種方法之反應壓力可比其他製程低、投資成本低、製程的流程簡易且觸媒可回收再利用等優點，但是工業流程長、中間產品烯丙醇毒性高、原料丙烯運輸儲存難度高，。

目前國內大連化工開發丙烯醇法與此種方法製程相似，不同的是大連化工原料丙烯醇是由醋酸丙烯酯脫水反應獲得，包含丙烯醇氫甲醯化反應、產物萃取、氫化反應和分離純化等步驟，如圖 2-1 所示。



資料來源:大連化學工業

圖 2-1 工業界丙烯醇法生產 BDO 流程圖

### 2.1.3 丁二烯法

以丁二烯為原料生產 1,4-丁二醇的製程法。

此製程法可分為丁二烯乙醯氧基化法和丁二烯氯化法兩種。丁二烯法是由日本三菱化成公司在 1970 年所開發出的丁二烯乙醯氧基化法並實現量產化。

此法分為三個步驟，首先將丁二烯、醋酸和氧氣進行乙酰化反應，經過精餾後生成 1,4-二乙醯氧基丁烯，再催化加氫生成 1,4-二烯乙醯氧基丁烷，最後進行水解生成 1,4-丁二醇。

此法優點在於原料獲取容易，工程安全、技術可靠、無公害、高價值的 THF 無需由 1,4-丁二醇脫水得到，而且可任意調節 1,4-丁二醇與 THF 的比例，但是因工程流程長且投資大，需在合理規模下才有競爭力，特別是由於丁二烯原料價格較高、隨原油價格波動劇烈，市場風險較大，目前全球僅有台灣南亞公司、日本仍在採用該技術。

而丁二烯氯化法是日本東洋曹達公司開發成功，該製程方法須經過丁二烯氯化、水解、氫化三個步驟後才會得到 1,4-丁二醇(BDO)。

## 2.1.4 順酐法

隨著正丁烷氧化製順酐技術的發展，順酐的生產成本降低，以順酐為原料生產 BDO 的方法日益受到重視，順酐法可分為直接加氫和酯化加氫法兩種。

### (一) 順酐酯化加氫法

順酐酯化加氫法由英國 Davy 公司開發成功，製程包括三個部份：

- (1) 順酐酯化: 順酐和過量乙醇混合進行單酯化反應生成順丁烯二酸單乙酯(MEM)，然後單乙酯進一步和乙醇反應生成順丁烯二酸二乙酯(DEM)，生成的 DEM 通過精餾除去未反應的單乙酯、過量乙醇，除水後返回酯化反應器。
- (2) 順丁烯二酸二乙酯氣相加氫: 採用亞鉻酸銅作催化劑，DEM 加氫生成丁二酸二乙酯(琥珀酸二乙酯)，然後再氫解生成 BDO，並聯產 GBL 和 THF。
- (3) BDO/THF 的分離和純化: 通過簡單蒸餾分離混合產物中的主要組分，然後將 BDO/THF 精製達到銷售等級，產物中的 GBL 及少量未轉化的丁二酸二乙酯循環至加氫工段。

## (二)順酐直接加氫法

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

步驟如下：

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

與順酐酯化加氫法相比，此法省去了順酐脫水、純化及酯化等，步驟讓整個製程簡化，也使設備及操作的費用大幅下降。另外，順酐法還有一個特點，透過對製程的修改，順丁烯二酸二甲酯在氫化過程中，除了生成 1,4-丁二醇(BDO)，同時也可產生  $\gamma$ -丁內酯 (GBL) 和 四氫呋喃(THF)。由表 2.2 比較各種生產 BDO 主要製程方法優缺點，表 2.3 則是顯示目前全球產生 BDO 主要生產廠商。

表 2.2 生產 BDO 主要製程方法優缺點整理<sup>[1][2][3]</sup>

製程方法		優點	缺點
Reppe 法	傳統法	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 製程技術成熟</li> <li>2. 製程短，產品產率高</li> <li>3. 操作費用低，副產品少</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 原料乙炔供應有限</li> <li>2. 乙炔長程運輸有危險性</li> <li>3. 反應必須在高壓下進行</li> <li>4. 生產設備費用太高</li> </ol>
	改良法	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 製程技術成熟</li> <li>2. 製程短，產品產率高</li> <li>3. 生產設備成本較低，適用於工廠量產</li> <li>4. 反應可以在低壓進行</li> <li>5. 觸媒活性高，可回收利用</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 原料乙炔供應有限</li> <li>2. 乙炔長程運輸有危險性</li> </ol>
順酐法	順酐酯化加氫法	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 反應條件溫和</li> <li>2. 副產物生產少</li> <li>3. 生產成本低</li> <li>4. 酯化轉化率高</li> <li>5. 觸媒價格低，選擇性高</li> <li>6. 可經由生產條件之改變 BDO，THF，GBL 比例</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 製程流程長且複雜</li> <li>2. 原料順酐價格直接影響成本</li> </ol>
	順酐直接加氫法	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 製程流程短，副產物少</li> <li>2. 設備費用及生產成本低</li> <li>3. 可同時生產高價值的 THF 及 BDO</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 原料順酐價格直接影響成本</li> </ol>
丁二烯法		<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 原料供應充足</li> <li>2. 運作環境要求較低</li> <li>3. 產生廢液及副產品少</li> <li>4. 可以同時生產高價值的 THF 及 BDO</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 製程流程長且複雜</li> <li>2. 高耗能</li> <li>3. 設備成本高</li> <li>4. 設備嚴重腐蝕</li> </ol>
環氧丙烷法		<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 觸媒可再利用</li> <li>2. 生產技術簡易，設備成本低</li> <li>3. 製程中蒸氣可有效利用</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 副產物過多</li> <li>2. 氫醛化選擇性低</li> <li>3. 整體產率過低</li> </ol>

表 2.3 全球 BDO 主要生產廠商<sup>[4]</sup>

全球 BDO 主要生產廠商 (所在國家和地區)	產能(kt·a <sup>-1</sup> )	生產製程
大連化學工業股份公司 DCC (台灣高雄)	220	丙烯醇法
台泥化學工業股份公司台泥 (台灣高雄)	30	順酐法
巴斯夫公司 (美國的 Geismar)	136	炔醛法
英威達公司 (美國拉波特)	109	炔醛法
國際特種產品公司 ISP (美國利馬)	63	順酐法
利安德巴塞爾公司 (美國峽)	55	環氧丙烷法
巴斯夫公司 (德國路德維希港)	190	炔醛法
國際特種產品公司 ISP (德國馬爾)	90	炔醛法
利安德巴塞爾公司 (荷蘭博特萊克荷蘭)	125	環氧丙烷法
海灣先進化學工業公司 GACIC (沙特朱拜爾)	75	順酐法
山西三維集團公司 (中國山西洪洞)	150	炔醛法
南京藍星化工新材料公司 (中國南京)	55	順酐法
山東勝利中亞化工公司 (中國東營)	35	順酐法
義煤集團河南開祥精細化工公司 (中國義馬)	90	炔醛法
河南煤化精細化工公司 (中國鶴壁)	50	炔醛法
新疆天業集團公司 (中國石河子)	30	炔醛法
台灣大連化工 (中國江蘇) 有限公司	36	丙烯醇法
中嘉華宸能源有限公司 (中國浙江平湖)	55	順酐法
中石化儀征化纖股份公司 (中國儀征)	100	順酐法
南亞塑料公司 (台灣麥寮)	84	丁二烯法
三菱化學公司 (日本四日市)	100	丁二烯法
巴斯夫公司 (日本千葉縣)	25	炔醛法
韓國 PTG 公司 (韓國蔚山)	55	順酐法
SK 集團 (韓國蔚山)	40	炔醛法
巴斯夫國油公司 (馬來西亞關丹)	100	順酐法

順酐法佔22.30%

目前世界主流BDO 生產製程是炔醛法、順酐法、丁二烯法和環氧丙烷法。在考慮新建或擴建BDO 項目時，應根據原料資源優勢選擇合適的生產技術。

例如：在天然氣資源相對豐富的西南地區，可採用炔醛法生產BDO。

在毗鄰煉油廠或油田地區，可採用順酐法。

新建裝置最好配套THF /PTMEG/GBL 等下游裝置，形成一體化裝置，避免產品單一帶來的市場風險，獲得更高的經濟效益。因順酐法可聯產THF 和GBL，預計未來將會得到較快發展。

## 2.2 琥珀酸氫化法簡介<sup>[5]</sup>

本研究所使用之反應物是琥珀酸二乙酯。琥珀酸二乙酯可由琥珀酸加酯生成，也可由丁烯二酸二乙酯經氫化反應生成。琥珀酸二乙酯在加熱成氣相後經氫化反應後可產生1,4- 丁二醇(BDO)、 $\gamma$ -丁內酯 (GBL)、四氫呋(THF)、丁醇等產物，同時透過觸媒及操作條件之改變下，可以產生不同組成比例的產物。琥珀酸二乙酯加氫反應如圖 2-1所示。

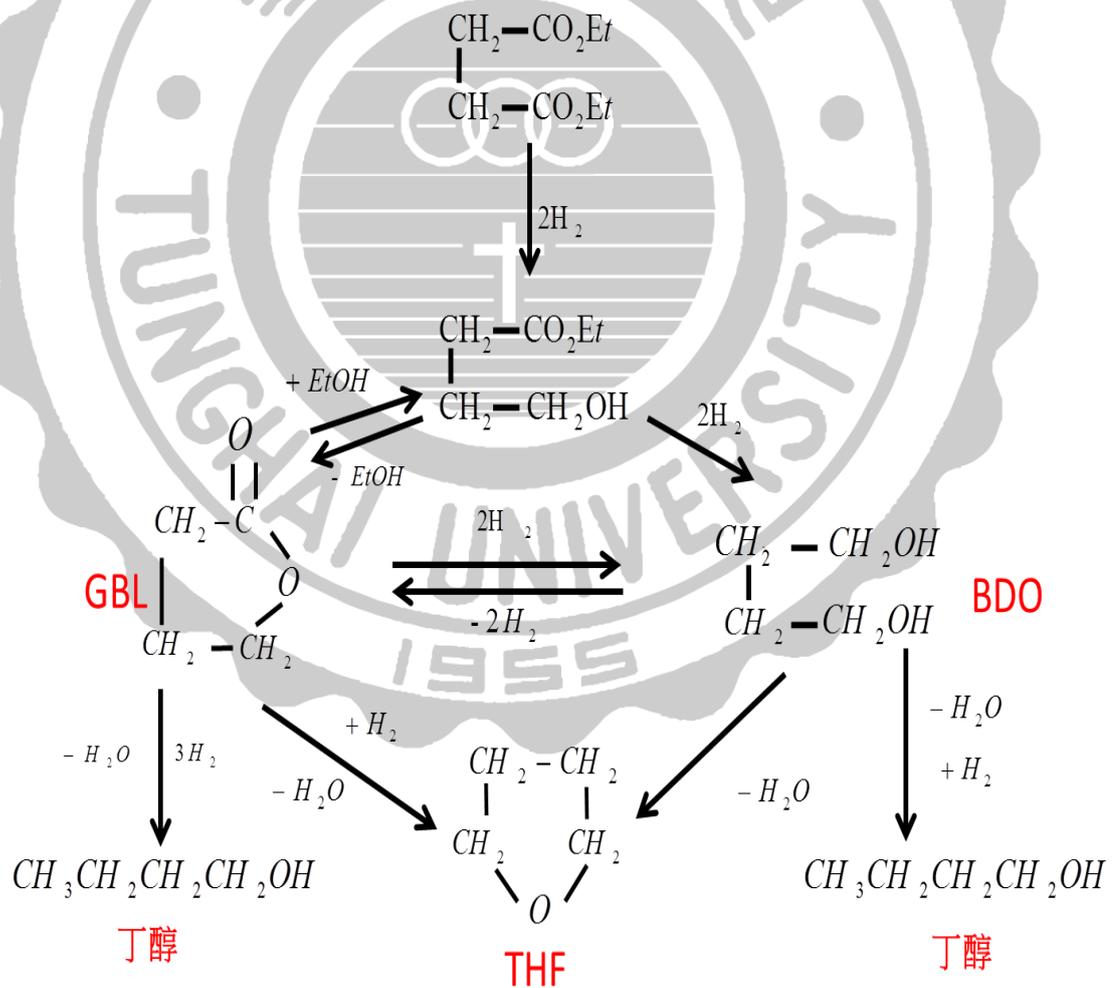


圖 2-2 琥珀酸二乙酯反應圖

## 2.3 銅鉻觸媒簡介<sup>[2]</sup>

銅鉻觸媒(Copper chromite)，分子式為 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ，是一種多用途且在工業上被廣泛使用的觸媒，發展至今銅鉻觸媒的應用層面相關廣。

工業上常用銅鉻觸媒於氫化反應上，如食用油加氫轉換成飽和脂肪油，可使油品使用上較耐久解不易分解和變質。芳香族的氫化反應可以生產苯胺、甲苯二胺及硝基苯。醛類的氫化反應用於生產醇類，如糠醛在氣相上進行氫化反應得以產生糠醇，而糠醇可利用於合成纖維、橡膠、樹脂。酮類的氫化反應也可以生產醇類，如丙酮氫化反應生產異丙醇及生產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。

甘油的氫化反應可以製備丙二醇，甘油為生質柴油的副產物，而近年來生質柴油的產量增加，相對的也隨之增多甘油產量，因此，近來常見的方法就是將甘油轉化成丙二醇來增加工廠的獲利。

銅鉻觸媒也可應用其他製程反應上。在脫氫反應上，有著較高選擇性的脫氫產品，比較常見的有甲醇脫氫製甲醛，或異丙醇製丙酮。

銅鉻觸媒在製備氫氣方面是受到重視的一環，氫氣大量使用在石油化學工業，如石化廠的加氫脫硫，食品工業中的氫化油，肥料廠的製胺。都常常用到大量的氫氣，氫氣可用於生產甲醇、鹽酸，以及當

做金屬的還原劑，氫氣燃燒後只產生水，也十分乾淨，減少溫室氣體排放，非常符合現代環保觀念，可當做新一代動力來源。

目前使用銅鉻觸媒生產氫氣分成三大類：

- (1)由水分解：銅鉻觸媒在受到光照時，可以催化水的分解產生氫氣。
- (2)由醇類產生氫：製備法即是醇類直接脫氫
- (3)水煤氣轉換反應。上述方法都可以產出高純度的氫氣。

在其他方面，銅鉻觸媒也被應用在汽機車排放的廢氣的處理轉換，煤氣脫硫並可以從煤氣中分離出汞，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污染，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

### 2.3.1 觸媒原理<sup>[1][2][3]</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觸媒間屬於同相反應，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觸媒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，本研究是屬於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。

### 2.3.2 觸媒之合成方法<sup>[1][2][3]</sup>

傳統上製備觸媒之方法最主要有五種:

#### (a) 含浸法(impregnation):

含浸法是最早、最傳統，也是最簡單的製備奈米金屬載體觸媒方法之一，其優點是溶液中含浸金屬成份分佈能較均勻。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，接著將溶劑烘乾。

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。由於本研究主要是以貴重金屬鈀為活性主體，且負載的量較少，基於含浸金屬成份分佈能較均勻而言，故選用含浸法為負載鈀觸媒的方式。

#### (b) 離子交換法(ion exchange):

離子交換法是將原本吸附在擔體表面的質子(proton)或陽離子，用貴重金屬的陽離子鹽類進行交換，使金屬鹽類取代在擔體上的陽離子，或是將吸附在擔體表面的 OH<sup>-</sup> 或陰離子，用貴重金屬的陰離子鹽類進行交換，使金屬鹽類取代在擔體上陰離子，之後再進行水洗、乾燥、鍛燒、氫氣還原的過程，而得到金屬奈米顆粒覆載在擔體上的固態金屬觸媒。

**(c) 共沉澱法(co-precipitation):**

共沉澱法的原理為選擇化學性質與擔體前驅物較相似的貴重金屬鹽類，再將此兩種化合物的水溶液混合後加入適當的鹼性溶液，金屬鹽類便會與擔體以氫氧化物(hydroxides)或含結晶水氧化物(hydrated oxides)的形式一起沉澱出來，同樣經過水洗、乾燥後可得到固態金屬觸媒。

但因使用共沉澱法製備出來的奈米金屬顆粒是屬於氫氧化物或含水氧化物，仍須經過煅燒的步驟，但是有些貴重金屬煅燒時即分解為金屬；且使用共沉澱法製備出來的奈米金屬觸媒，並不能確保所有的活性金屬都可以分布在擔體表面，部份活性金屬可能會被擔體所覆，如此一來使分佈在擔體表面的活性位置相對減少，而影響觸媒催化活性。

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

現今製備金屬觸媒最常用的方法是沉積-沉澱法，藉由改變金屬與擔體正負電價使金屬沉積時不會因吸引力太強烈造成聚集，也不會因吸引力太弱使負載效果變差，且可將所有活性物質皆存留在擔體的表面上，不會埋入其結構中，目前廣泛應用在製備金觸媒上，是一種製備高活性觸媒的好方法。

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

化學氣相沉積法須使用易揮發的貴重金屬錯合物當前驅物，利用惰性氣體將貴金屬的前驅物帶往高表面的擔體上，使錯合物能與擔體表面發生化學反應，接在擔體的表面上，接著加熱將有機物帶走便可讓金屬負載於擔體上，主要的缺點是有機金屬的錯合物太過昂貴，以成本為出發角度的話，CVD 並不是一個製備鈀觸媒的好方法。

## 2.4 鈀金屬

鈀是銀白色具有延展性的金屬，對氫具有巨大的親合力。海綿狀或粉末狀的鈀能吸收其體積 900 倍的氫氣。鈀是鉑族元素中最活潑的一個，可溶於濃硝酸和熱硫酸，但不溶於鹽酸。

鈀在工業上的主要用途是作為催化劑使用，而且都與加氫或脫氫過程有關，例如鈀炭催化劑是化工、醫藥和醫藥中間體、香料、農藥、化妝品及高分子改性材料等領域加氫反應的催化劑，具有選擇性好、活性高、壽命長等特點。

鈀的化合物都很多。鈀的常見化合物有二氯化鈀 ( $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸鈀 [ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] 等，有的直接作為催化劑使用，如二氯化鈀與二氯化銅的混合溶液就是液相合成甲基乙基酮等產品的催化劑，有的是作為進一步生產含鈀催化劑（如鈀炭催化劑）的原料，如二氯化鈀和硝酸鈀等

含鈀的化合物在電子元器件的生產中有著重要作用，通過電鍍或調成漿料的方法，將含鈀配合物塗佈到有關器件的表面，使有關器件具有特定的電性能。

## 2.5 煅燒與還原程序

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發現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 觸媒活性的衰退

利用觸媒反應，經過一段時間的操作之後，就必須更換，其主要原因為觸媒經長時間且高溫的使用，或是進料廢氣中含有毒化觸媒的物質及粉塵，導致觸媒活性衰退或選擇性降低。造成觸媒活性退的因素很多，其整理如下：

1. 毒化(Poisoning): 觸媒毒化是指進料中含有某些雜質，使得觸媒活性降低。其原理為吸附性較反應物強的物質與活性金屬發生吸附，佔據了進行催化反應所需的活性位置，這些物質包括 P、S、Cl、Pb、As、Hg、Sb、Bi 等。當這些物質與觸媒難以脫附時，即會造成觸媒活性的衰退，此時觸媒已被毒化，遭受毒化的觸媒無法利用物理或化學的方法將吸附於其上的物質脫附，形成不可逆的反應，這屬於永久性毒化。

若是吸附物質的吸附力不是很強，在進料中除去毒性物質後，已吸附於觸媒上的毒性物質會逐漸脫附，這屬於暫時性毒化。

2. 結垢(Fouling): 觸媒在操作程序中，進流氣體中含有微小粒子、灰塵或是反應後有積碳現象產生，將觸媒表面的孔隙阻塞，減低了與反應物接觸的有效面積，或是覆蓋了活性位置，使觸媒受到隔絕而喪失催化的作用，不過，若是由積碳造成的阻塞的現象，可經由高溫將之燒去，使活性恢復。

3. 燒結(Sintering):燒結是一種不可逆的物理變化，金屬在擔體表面上會形成一種暫時性而且可移動的分子中間產物，使原本平均分散於擔體上的活性金屬慢慢聚集長大，造成觸媒的有效表面積減少，由於金屬觸媒上之反應速率與金屬原子暴露在反應物環境中之有效總表面積成正比，因此會造成觸媒活性的衰退。一般而言，若擔體表面十分平滑、或金屬與擔體間的作用力很低時，表面擴散現象將很快速。與有高熔點物質存在的擔體觸媒相比較，若觸媒是由金屬所構成，其燒結現象將十分嚴重，然而擔體觸媒每個金屬粒子被細小的隋性顆粒分隔時，燒結現象將較不易發生。

4. 破損(Collapse): 觸媒的破損可分為兩種情形，一是觸媒在反應的過程中受到撞擊、久壓或局部高溫的過熱作用，致使產生破裂現象，此種碎裂造成小顆粒，壓力降增大，增加經濟力上的負擔；另一種是在操作過程中有局部過熱現象發生或是水蒸氣的生成，造成結晶型態的改變及破壞，常發生於氧化鋁及沸石等物種，結晶型態的改變，對觸媒的經濟性有較大地影響。由於觸媒用途相當地的廣泛，消耗量日益增加，因此，利用觸媒做廢棄處理時，觸媒的更換頻率往往會影響操作之成本，假若觸媒的壽命不夠長時，會使得處理成本增加，故觸媒燃燒法之操作程序中，應儘量避免上述情形的發生。

## 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。

本論文利用琥珀酸二乙酯於固定床反應器中進行氫解反應，所使用的觸媒為  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒、 $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  觸媒。

### 3.1 觸媒種類

#### 3.1.1 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 觸媒的製備<sup>[1][2]</sup>

1. 銅鉻觸媒由廠商提供，為顆粒狀觸媒。觸媒顆粒大小如圖 3-1 所示。

(完整顆粒:直徑 3.22mm，長度 3.24mm)

2. 將步驟 1 的銅鉻觸媒進行氫化還原，還原裝置如圖 3.2 所示。

還原條件使用氫/氫混和氣體進行氫化還原，設定  $230^\circ\text{C}$ ，由室溫開始升溫每分鐘  $1^\circ\text{C}$  升至  $230^\circ\text{C}$ ，然後恆溫時間 12 小時。



圖 3-1  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒顆粒大小

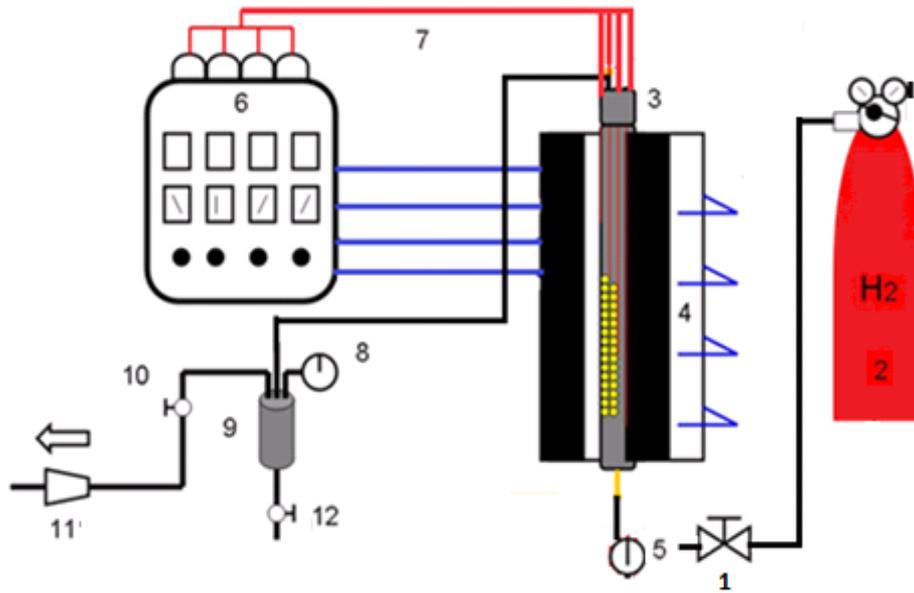


圖 3-2 觸媒還原系統。

- |             |                |
|-------------|----------------|
| 1. 氣相進料閥    | 7. 溫度計         |
| 2. 氫氣       | 8. 出口端壓力控制裝置   |
| 3. 填充床反應器   | 9. 氣液分離裝置      |
| 4. 四段加熱包    | 10. 出口端氣相流量控制閥 |
| 5. 進口端壓力控制閥 | 11. 抽氣裝置       |
| 6. 四段加熱控溫器  | 12. 出口端液相產物控制閥 |

### 3.1.2 $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}$ (重量比 $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{:Pd} = 100\text{:1}$ )觸媒製備<sup>[7]</sup>

- 1.取 0.626g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶於 20ml 去離子水，再加入 25g 的銅鉻觸媒，使之 Cu:Pd 重量比為 100 比 1，並攪拌 24 小時。
- 2.將步驟 1 所得產物放入烘箱  $80^\circ\text{C}$  烘乾 16 小時。
- 3.將烘乾後產物進行煅燒，設定  $500^\circ\text{C}$ ，由室溫開始升溫每分鐘  $2^\circ\text{C}$  升至  $500^\circ\text{C}$ ，恆溫 2 小時，圖 3-3 為煅燒後之觸媒顆粒。
- 4.將步驟 3 所得產物進行還原，將顆粒觸媒放入固定床反應器中，還原條件使用氫/氫混和氣體進行氫化還原，由室溫開始升溫每分鐘  $1^\circ\text{C}$  升至  $230^\circ\text{C}$ ，然後恆溫時間 12 小時。



圖 3-3  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100\text{:1})$ 觸媒顆粒大小

### 3.1.3 $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(\text{CuCr}_2\text{O}_4:\text{Pd}=200:1)$ 觸媒的製備

1. 取 0.312 g  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶於 20ml 去離子水，再加入 25g 的銅絡觸媒，使之 Cu:Pd 莫爾比為 200 比 1，並攪拌 24 小時
2. 將步驟 1 所得產物放入烘箱  $80^\circ\text{C}$  烘乾 16 小時
3. 將烘乾後產物進行煅燒，設定  $500^\circ\text{C}$ ，由室溫開始升溫每分鐘  $2^\circ\text{C}$  升至  $500^\circ\text{C}$ ，恆溫 2 小時。
4. 將步驟 3 所得產物進行還原，將顆粒觸媒放入固定床反應器中，還原條件使用氫/氫混和氣體進行氫化還原，設定  $230^\circ\text{C}$ ，由室溫開始升溫每分鐘  $1^\circ\text{C}$  升至  $230^\circ\text{C}$ ，恆溫時間 12 小時。

### 3.2 琥珀酸二乙酯氫解反應

固定床反應器裝置如圖 3-4 所示，其操作範圍如下：

進料流量：2~8(g/hr)

反應溫度：180~210°C

反應壓力：400 psi

#### 實驗步驟：

1. 秤取所需重量的觸媒，置入填充床反應器。
2. 將反應器的所有閥件鎖緊，確定沒有任何管件有漏氣現象。
3. 通入氮氣，排出反應器內的空氣。
4. 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連接後設定控溫系統，讓所有測溫點達到反應溫度。
5. 達到目標溫度後，打開氣體進口端，通入氫氣調整壓力，並調整出口端的氣體流量。
6. 壓力溫度穩定達反應條件後，開啟 Mini pump 通入液相反應液。
7. 每三小時後出口端經過收集瓶氣液分離以便取樣。
8. 產物加入內標取 1 $\mu$ l 打 GC 進行分析。

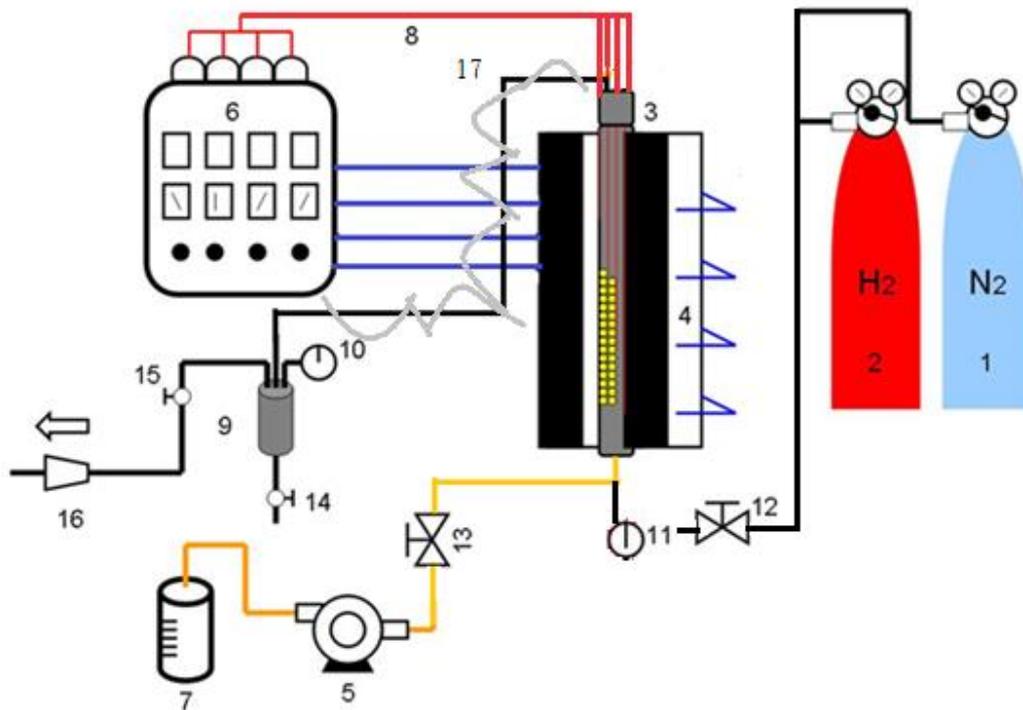


圖 3-4 固定床連續式反應裝置圖

- |              |                |
|--------------|----------------|
| 1. 氮氣        |                |
| 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. 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       |
| 9. 氣液分離裝置    | 17. 加熱線包覆管線    |

### 3.3 反應物及產物之定性、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.)

#### 3.3.1 氣相層析分析法<sup>[1][2]</sup>

氣相層析，其裝置示意圖如圖 3-5 所示，這項技術基礎是先將一個樣品注射到氣體的樣品閥中，並使其完全氣化，再利用一個載流氣體(carrier gas)的流動來帶動氣化後的樣品，通過一個分離用的管柱(column)管柱中充填了固相的載體，固相的載體表面具有一層薄薄的液體，當樣品通過時，一方面氣相的載流氣體會帶動樣品向前走，但是在載體上的液相薄膜又會有與樣品相互吸引的作用力，一個化合物在管柱中行進的速度快慢就看這兩種相反作用力的淨值大小來決定，不同的化合物其作用力結果之淨值也不盡相同，所以行進速度也會產生差異，最後導致混合物分離。

氣相層析儀可以進行定性分析及定量分析，本實驗的氣相層析儀型號為 GC-2014，所選用的管柱型號為型號 FFAP 的毛細管，Length 60m，I.D. 0.53mm，Film Thickness 1.00 $\mu$ m，表 3.1 為分析之條件。

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

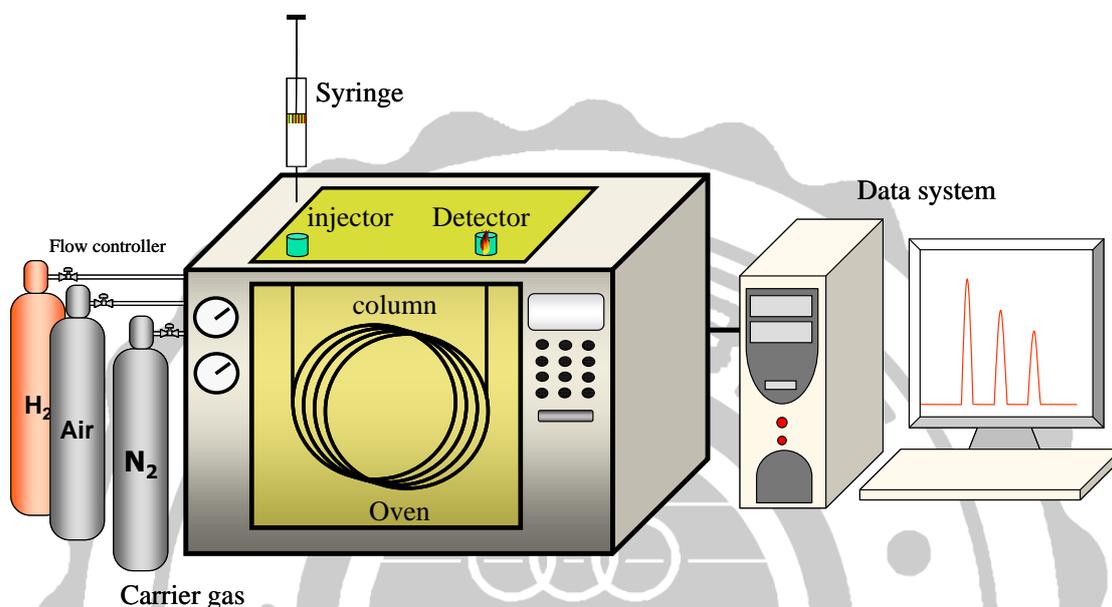


圖 3-5 GC 裝置示意圖

表 3.1 氣相層析儀之分析條件

設定參數	
Injector temp(°C)	210
Detector temp(°C)	230
Column Init temp(°C)	70
Column Init time(min)	2
Rate(°C/min)	35
Column Final temp(°C)	180
Column Final time(min)	15.12

carrier gas : 氮氣分流比 : 30

氣體流量 : 244.9ml/min

### 3.4.2 火焰離子偵測器 (FID)

FID 示意圖如圖 3-6 所示，FID 原理基本上是將流出管柱的樣品通入一燃燒室，會通入此火焰中以將有機分子氧化並生產具電價的粒子 (離子)，便可利用正負離子可導電的特性，偵測到電子訊號，其優點為靈敏度高。

如同在其他 GC 技術中所常見狀況，因為水與氧會與固定相交互作用並造成嚴重的問題，故在低水與氧雜質下需有載體氣體，例如在輸出的氣相層析圖中有高基線雜訊與管柱破壞，即會同時降低分析儀的靈敏度並減少管柱壽命。此外 FID 對於火焰用之氫氣與空氣供應中的碳氫化合物雜質亦極為敏感。

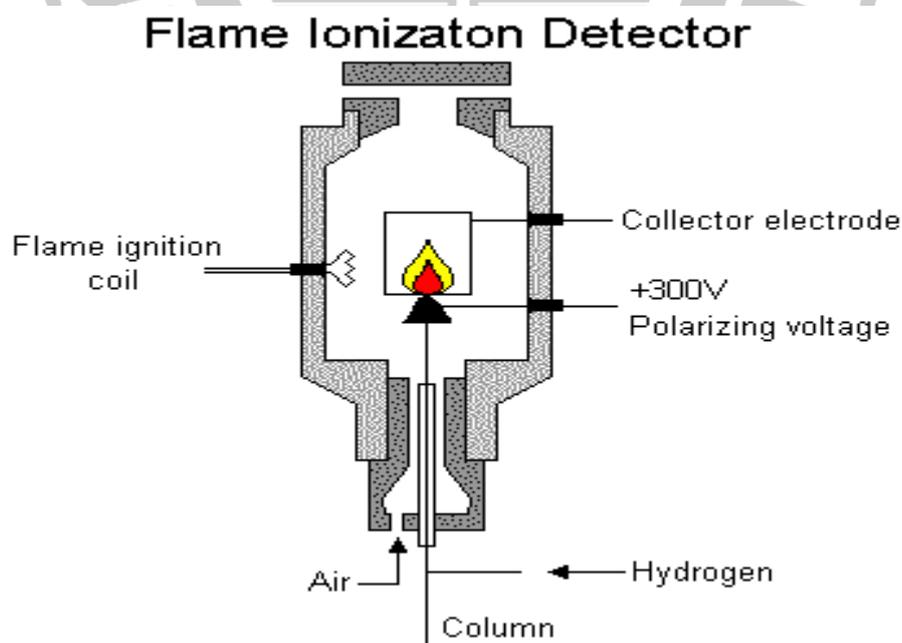


圖 3-6 FID 裝置示意圖

### 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。圖 3-7 及表 3.2 為琥珀酸二乙酯氫化反應後產物定性分析之結果。

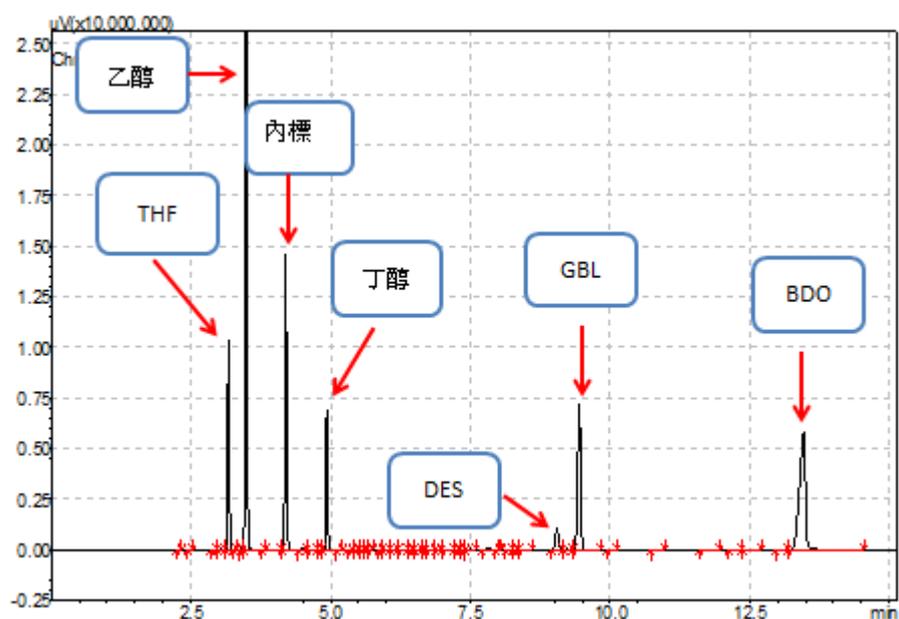


圖 3-7 琥珀酸二乙酯氣相層析儀滯留時間圖

表 3.2 琥珀酸二乙酯氣相層析儀滯留時間

樣品成份	滯留時間(min)
THF	3.2
EtOH	3.5
1-propanol	4.2
1-Butanol	4.9
DES	9.2
GBL	9.6
BDO	13.8

### 3.3.3 定量分析(內部標準品法)<sup>[1][2]</sup>

將已知量的樣品及內部標準品注入層析儀，量計兩者的波峰面積，然後用兩者重量比值為橫座標，兩者面積比為縱座標，便可得到校正標準曲線，圖 3-8 至圖 3-13 為氫化反應之產物的校正曲線圖。

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

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

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

琥珀酸二乙酯氫化反應產物之校正曲線

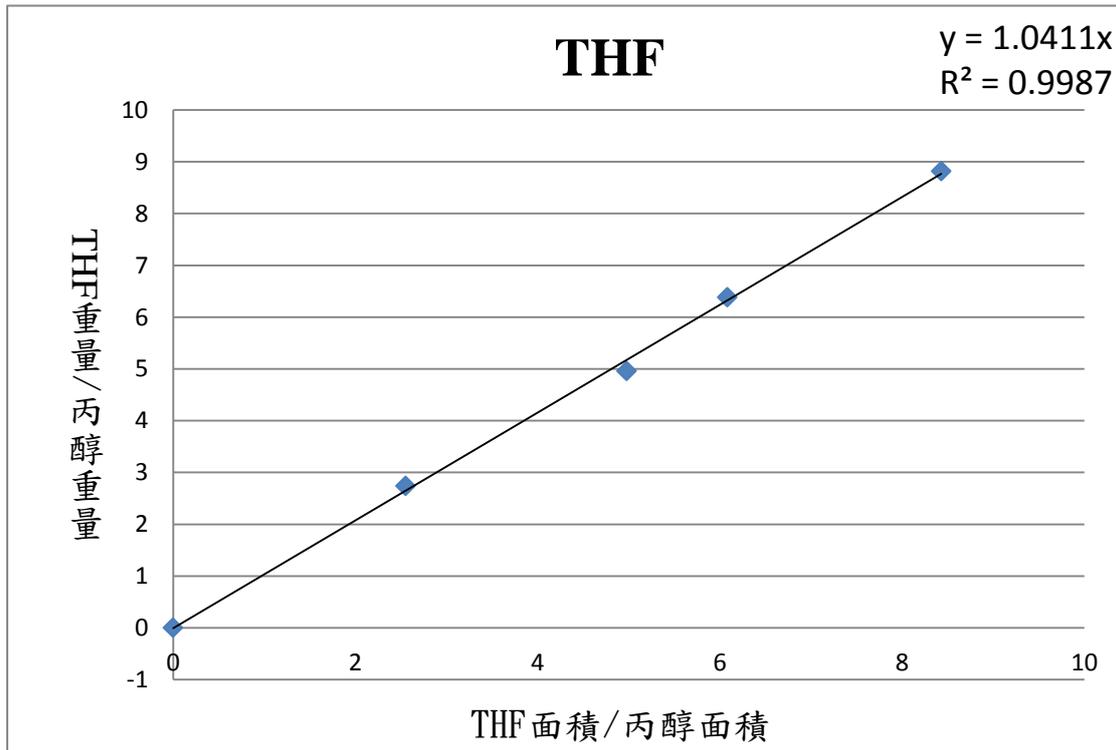


圖 3-8 四氫呋喃 (THF) 之校正曲線

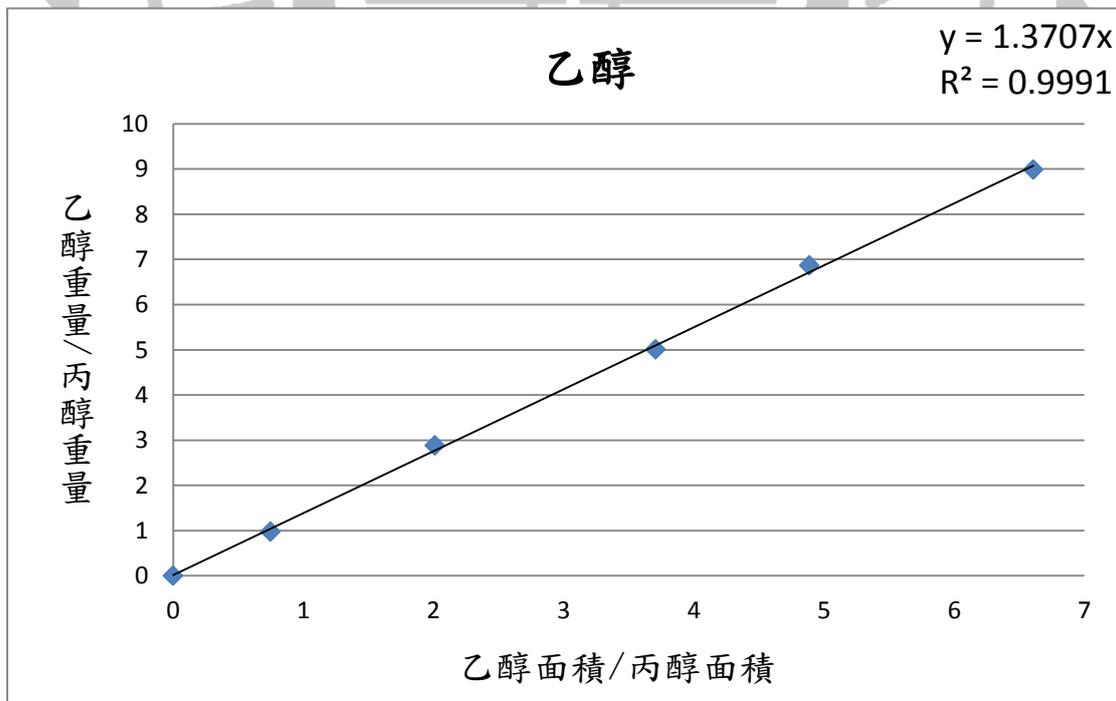


圖 3-9 Ethanol 之校正曲線

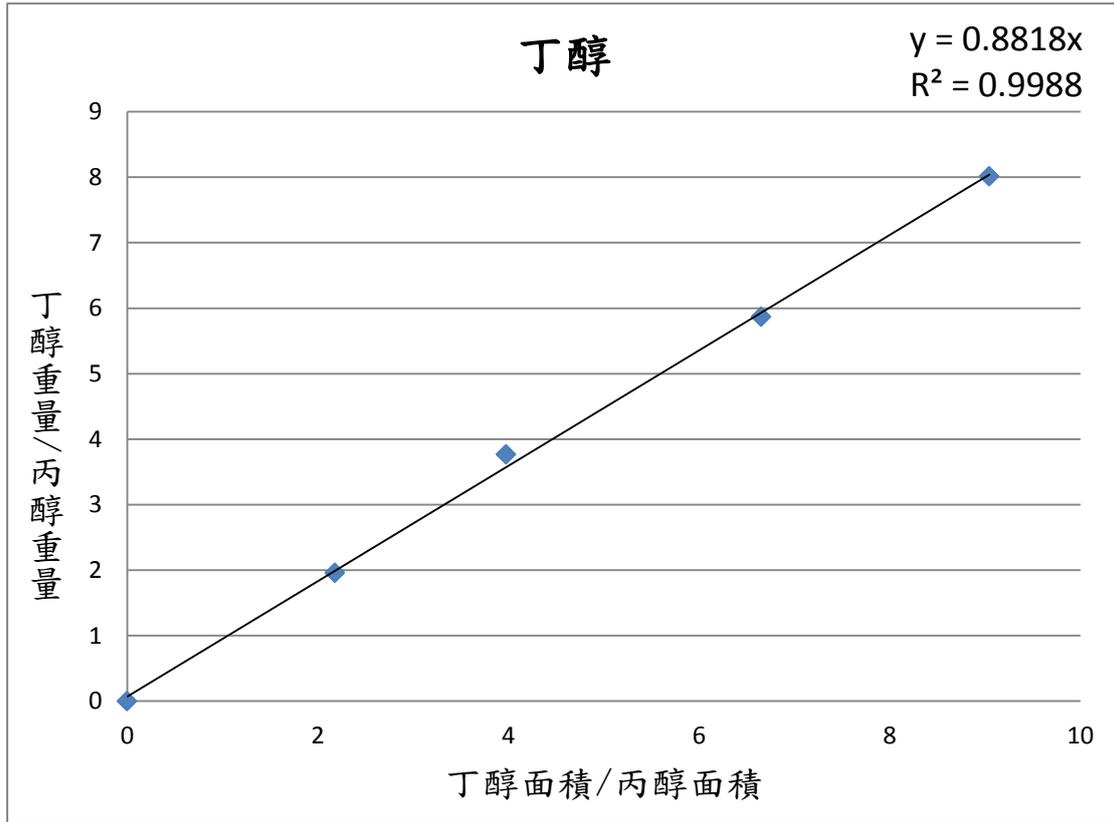


圖 3-10 Butanol 之校正曲線

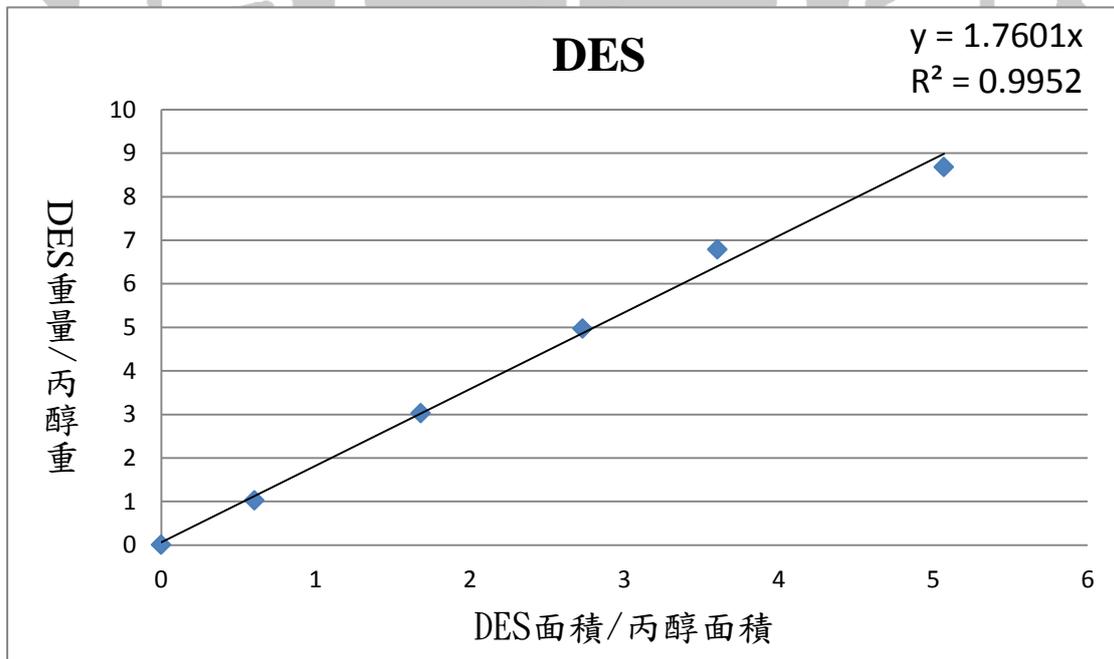


圖 3-11 Diethyl succinate 之校正曲線

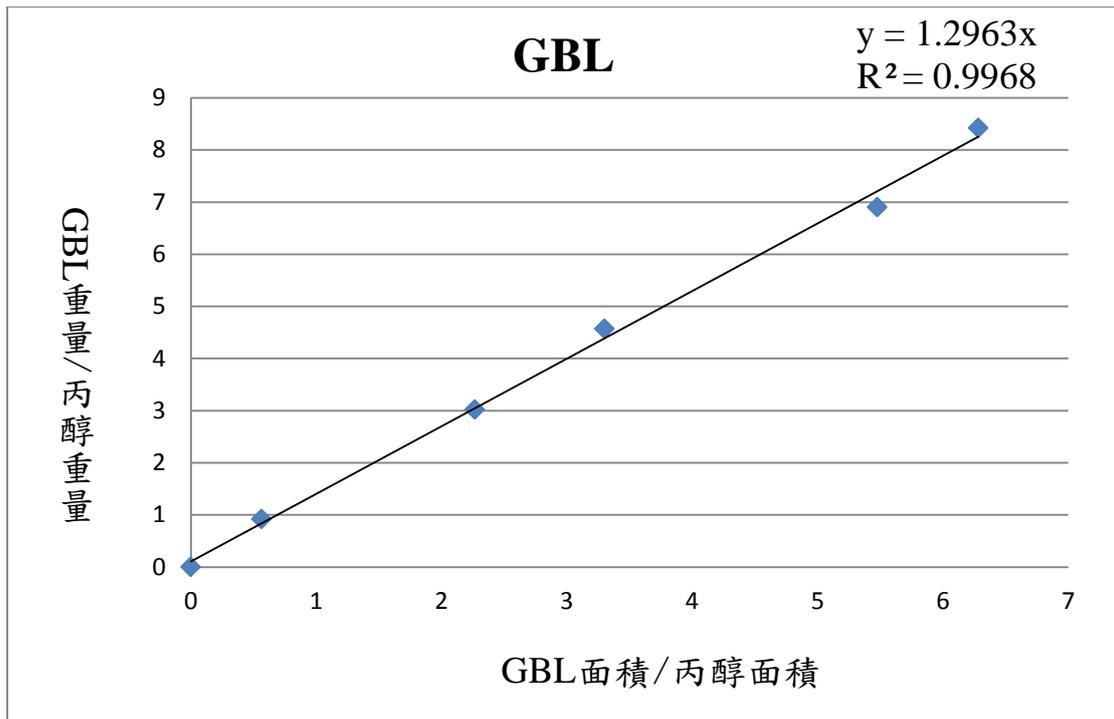


圖 3-12 GBL 之校正曲線

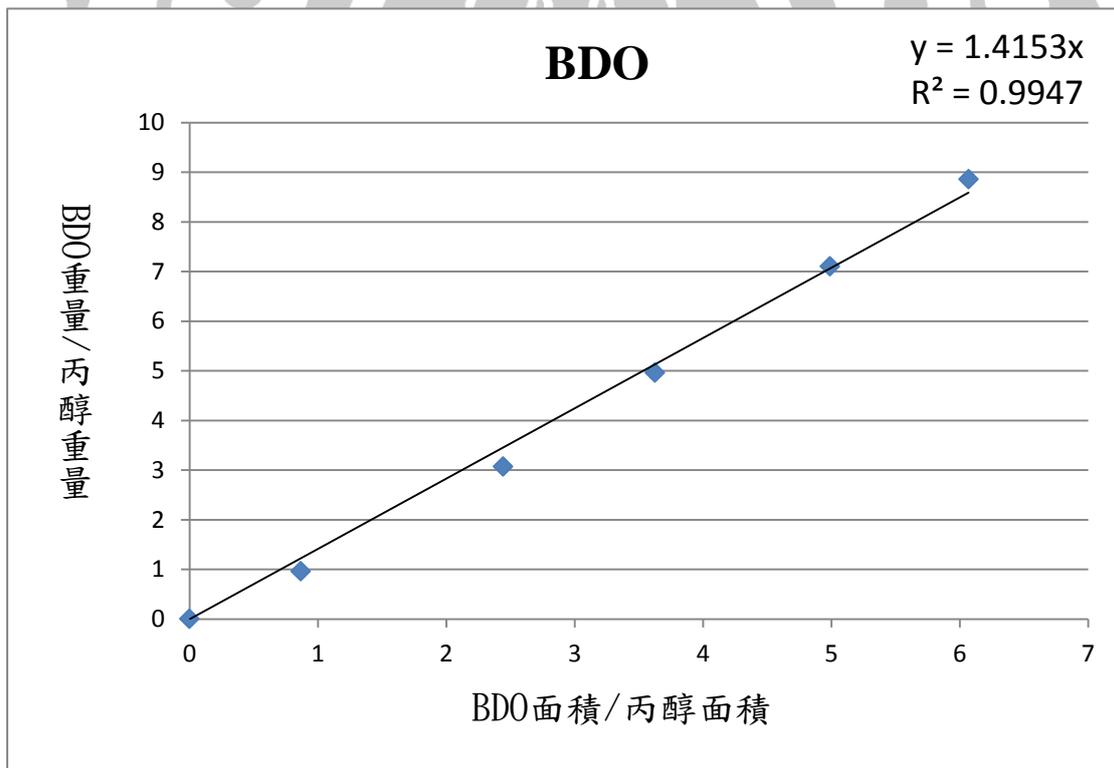


圖 3-13 1,4-丁二醇 (BDO) 之校正曲線

### 3.4 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。

### 3.5 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( Pulse Processor )的處理後，送至能量數位轉化器( Energy-to-Digital Converter )處理由多頻道分析儀( Multi-channel Analyzer, MCA ) 將 X 光能量信號存入其對應之頻道位置。偵測特性 X 光的分析方法，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( Spatial 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。



## 3.6 表面積與孔洞分析實驗(BET)

### 3.6.1 BET 表面積之測定原理

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

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

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。

### 3.6.2 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。

### 3.7 X 射線粉末繞射儀(XRD)

X 射線是定義為短波長的電磁波，它乃由於高能量電子經過減速作用或是電子在原子內層軌域發生電子躍遷而產生的。X 光波長範圍大約在  $10^{-5}\text{A}\sim 100\text{A}$  左右，而用於 X 射線光譜學的 X 射線波長範圍則大約  $0.1\text{ \AA}\sim 25\text{ \AA}$ 。X 射線繞射與其他種的電磁輻射相似，X 輻射的電向量與被其穿過物質的電子間，因交互作用而造成散射。當 X 射線被晶體內有規則的環境所散射時，散射的光線間會發生建設性或破壞性干涉，因為散射中心之間的距離與輻射波長大小約在同一等級，結果產生繞射。經散射出來的 X 射線數據符合布拉格定律： $2d\sin\theta=n\lambda$ ，其中  $n=1,2,3,\dots$ 。

X 光繞射分析原理示意圖如圖 3-14 所示，待測樣品必須具有結晶性，它可用來判斷結晶物質的組成、排列及結構，因為結晶物質具有特定之波峰。它內部之計數器以一固定的角速度移動，並自動地畫出繞射束強度隨  $2\theta$  變化之函數，而此  $2\theta$  即為繞射角，特別是當材料之結晶面排列符合布拉格繞射條件時，亦即散射能及間格與波長的大小相當，此時繞射的強度特別明顯，亦會有強烈的繞射能量產生，而這些經繞射出來之特性能量的強度及角度則可用來計算晶體的排列結構。

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

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

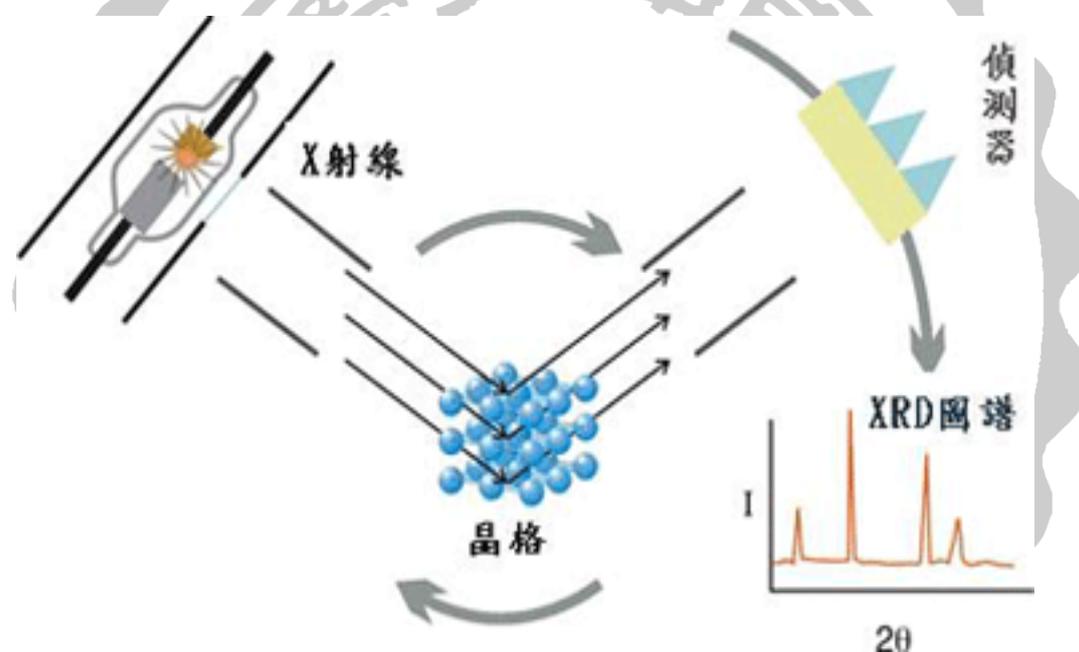


圖 3-14 X 光繞射分析原理示意圖

### 3.8 程溫還原(TPR)

TPR 是對觸媒本身對於氧鍵結的強弱作測試，還原是製備金屬觸媒中非常重要的活化步驟，還原溫度對於觸媒的金屬分散性有絕對的影響，因為當觸媒在低溫還原時，會引起觸媒的不完全還原；而在高溫時，會導致觸媒燒結，降低催化效果。TPR 是透過熱傳導檢測器(TCD)得到訊號，再經由積分器顯示其結果。熱傳導檢測器是利用惠斯登電橋(Wheatstone bridge)來偵測不同溫度下，還原載氣中  $H_2$  的變化情形，不同的氣體有其不同的熱傳導係數，當載氣流經熱電阻絲時可將其電阻絲上的熱帶走，故藉由其被帶走的熱量不同而其記錄器上會顯示不同結果。TPR 裝置如圖 3-15 所示。

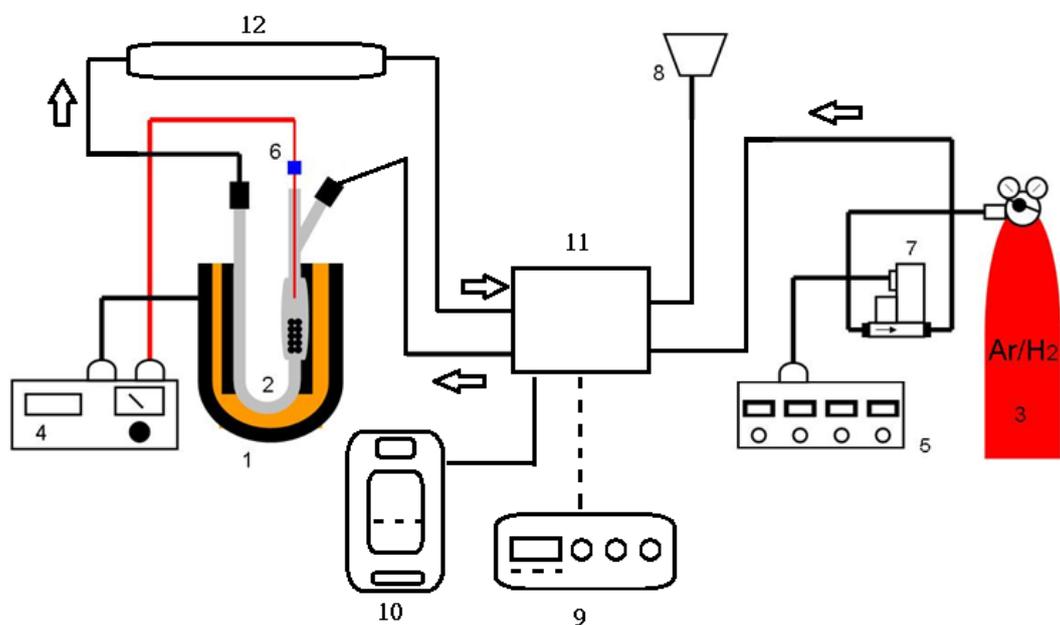


圖 3-15 TPR 實驗裝置圖

- |            |            |
|------------|------------|
| 1. 煅燒爐     | 2. U型管     |
| 3. 氣體供應源   | 4. 程序升溫控制器 |
| 5. 流量控制器   | 6. 溫度計     |
| 7. 質量流量計   | 8. 抽氣裝置    |
| 9. TCD 控制器 | 10. 數據處理器  |
| 11. TCD    | 12. 分子篩    |

### 3.10 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析

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

利用每一個元素的原子能階各不相同，發出的線狀光譜各有特性，由特性光譜來判定光譜的元素為何，達到定性的目的。且由光譜線的強度，經由檢量線可導出未知試樣的濃度，做定量分析。

因此可提供樣品中各種元素的主要成分、副成分及微量成分的分析服務。

ICP-AES 可分析的元素已達 80 餘種，均可精確定量，相較於其他分析法，可減少繁複的樣品前處理步驟，如萃取、濃縮等，唯一優秀多元素分析系統。ICP-AES 可分為兩種，一為連續式儀器可在短時間連續測定樣品中各元素之濃度，另一種為同時式儀器可同時測定樣品中多種元素之濃度。

本實驗觸媒載體為 silica gel 的粉末固體，因此需先使用 HF 將其溶解成液體才能測定樣品中之濃度。本實驗是在清華大學國科會貴重儀器中心完成，所用儀器型號為德國 kontron，S-35。

### 3.9 實驗藥品與儀器

本節介紹實驗所使用之藥品、氣體及儀器設備。

表 3.3 藥品等級與製造商一覽表

中文名稱	英文名稱	藥品等級	製造廠商
四氫呋喃 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Tetrahydrofuran	95%	TEDIA
正丁醇 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	N-Butanol	95%	ECHO
γ-丁內酯 C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Gamma-Butyrolactone	99%	ACROS
1,4-丁二醇 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1,4-Butanediol	99%	ACROS
乙醇 CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Ethanol	95%	ECHO
丙醇 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	propanol	99%	TEDIA
琥珀酸二乙酯 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Diethyl succinate	99%	ACROS
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	Palladium nitrate hydrate	39% (Pd)	Alfa Aesar

表 3.4 儀器設備型號與廠商一覽表

儀器設備名稱	型號	製造廠商
氣體流量控制器	5850E series	Brooks
質量流量控制器	Model 5878	Brooks
高溫鍛燒爐	訂製	登盈儀器公司
溫度探針	Type K	登盈儀器公司
電子天平	XB 220A	Precisa
熱風循環烘箱	CDV-60	伸隆
高溫爐	SJDF202	森積科技

表 3.5 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
液態氮	Liquid nitrogen	氣體

## 第四章實驗結果與討論

### I. 琥珀酸二乙酯氫化反應

本實驗探討三種變因：(1)液體流量、(2)溫度、(3)觸媒種類。在不同反應條件下，針對這些變因對轉化率與產率的影響，去探討分析實驗結果並找出反應的最佳製程條件。同時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 (BET) 及X射線粉末繞射儀(XRD)、熱重分析儀(TGA)等儀器，對反應前後之觸媒進行特性分析，研究觸媒所產生的變化。

本實驗採用固定床反應器，持續進料反應9小時，每三小時取樣分析，所報告之數據為6~9小時之實驗結果。

轉化率及產率的定義如下：

$$\text{轉化率} = \frac{(\text{反應前琥珀酸二乙酯}) - (\text{反應後琥珀酸二乙酯})}{(\text{反應前琥珀酸二乙酯})} \times 100\%$$

$$\text{產率} = \frac{\text{產物生成莫耳數}}{\text{反應物總莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{GBL選擇率} = \frac{\gamma\text{-丁內酯產率}}{\text{轉化率}} \times 100\%$$

$$\text{BDO選擇率} = \frac{1,4\text{-丁二醇產率}}{\text{轉化率}} \times 100\%$$

## 4.1 液體流量對琥珀酸二乙酯氫化反應影響(CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>觸媒)

此部分對琥珀酸二乙酯的加氫反應在固定溫度下改變其進料流量，以觀察其產物組成的變化。

### 4.1.1 反應溫度為 180°C、壓力 400psi

由表 4.1 與圖 4-1 及圖 4-2 之實驗數據可看到在壓力 400psi、180°C 下，進料流量在 2~8(g/h)的轉化率都在 30%以下，GBL 的產率都較其他產物來得高，在 4~8(g/h)下，GBL 的選擇率比 2(g/h)高，推論可能是 GBL 是由琥珀酸二乙酯氫化之最初產物，如圖 2-2 所示。

表 4.1 進料流量對氫解反應之影響(180°C)

液體流 量(g/h)	轉化率 (%)	產率(%)		THF	產率(%)		
		GBL 選擇率 (%)	BDO 選擇率 (%)		GBL	BDO	丁醇
2	29.08	53.86	35.23	2.05	13.94	9.12	0.77
4	19.37	65.80	21.33	2.03	12.74	4.13	0.46
6	10.14	64.71	24.57	0.82	6.53	2.48	0.26
8	6.55	66.49	25.88	0.33	3.93	1.53	0.12

實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

反應溫度：180°C

氣體流量：1800ml/min

觸媒重 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>：20 克

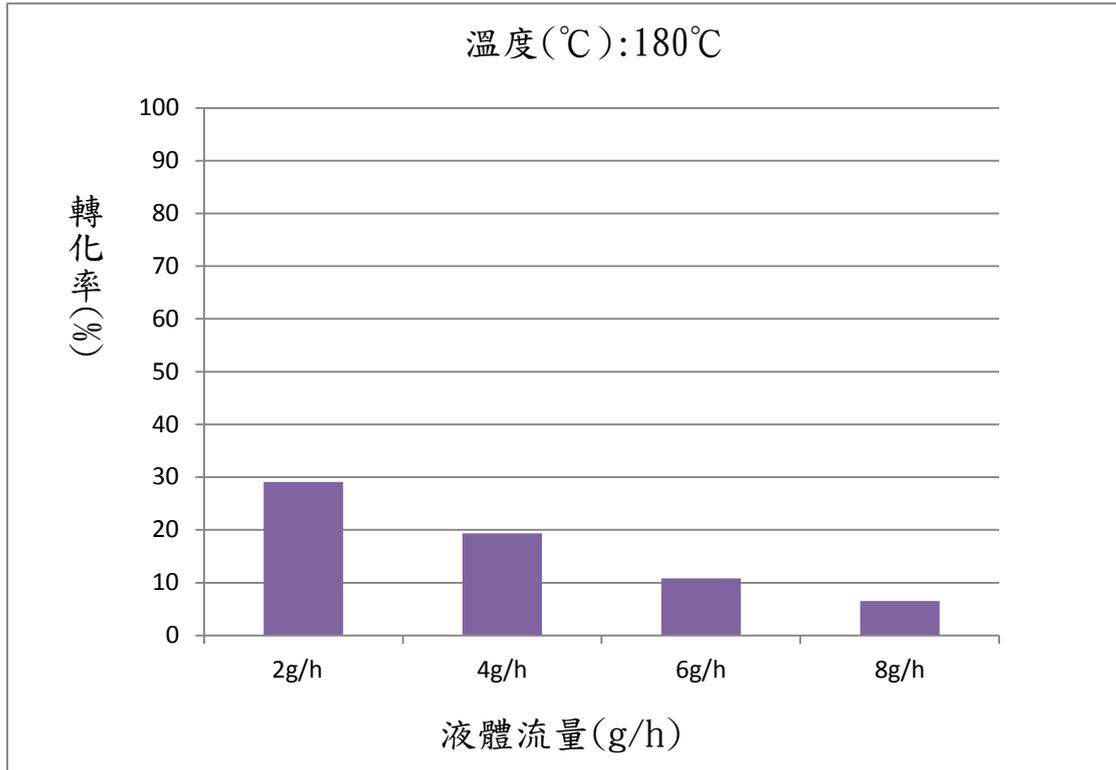


圖 4-1 進料流量對轉化率之影響(180°C)

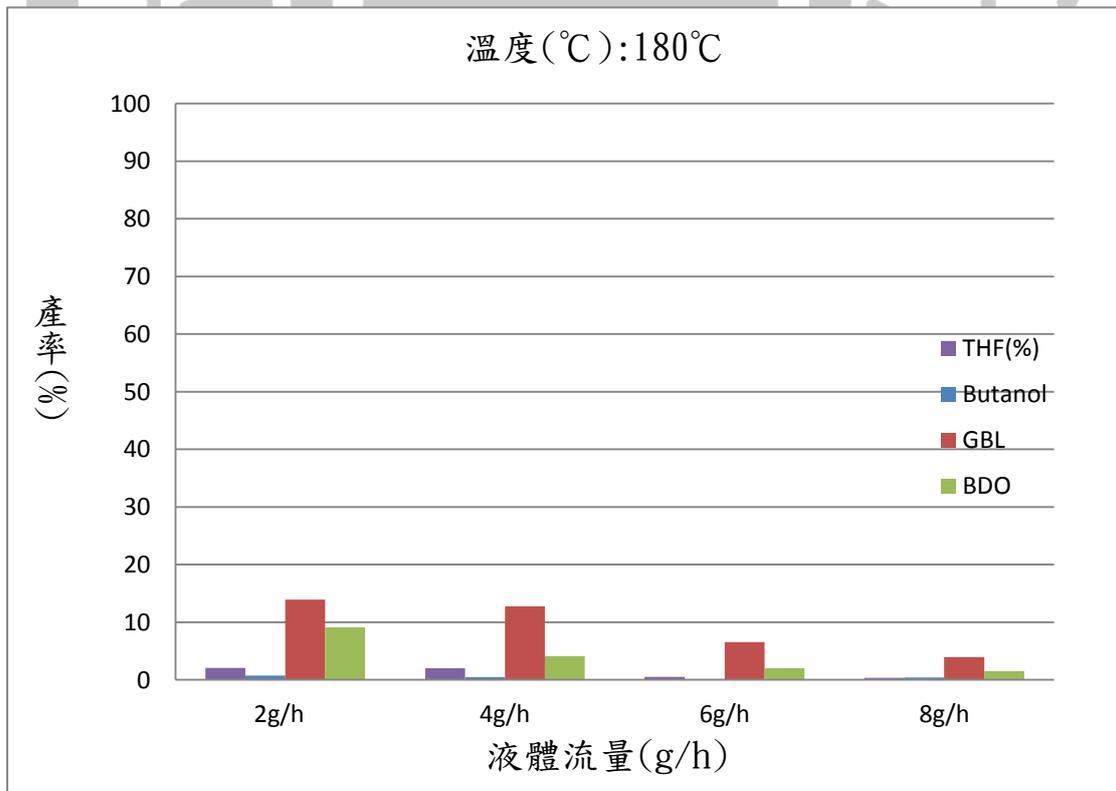


圖 4-2 進料流量對產率之影響(180°C)

#### 4.1.2 反應溫度為 190°C、壓力 400psi

由表4.2與圖4-3之實驗數據可看到進料流量2~8(g/h)中，190°C比180°C轉化率增加。由圖4-4可看到GBL、丁醇、BDO及THF產率均隨進料流量增加而減少，由表4.2可看到在流量2~8(g/h)中中GBL的選擇率都比BDO選擇率高。

表 4.2 進料流量對氫解反應之影響(190°C)

液體流 量(g/h)	轉化率 (%)	產率(%)					
		GBL 選擇率 (%)	BDO 選擇率 (%)	THF	GBL	BDO	丁醇
2	64.89	50.82	32.10	8.53	34.34	21.69	3.01
4	46.64	60.73	19.80	6.99	27.89	9.1	1.96
6	36.83	68.04	14.84	5.6	25.62	5.59	0.84
8	15.42	57.62	23.94	2.76	10.01	4.16	0.44

實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

反應溫度：190°C

氣體流量：1800ml/min

觸媒重  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ：20 克

圖 4-3 進料流量對轉化率之影響(190°C)

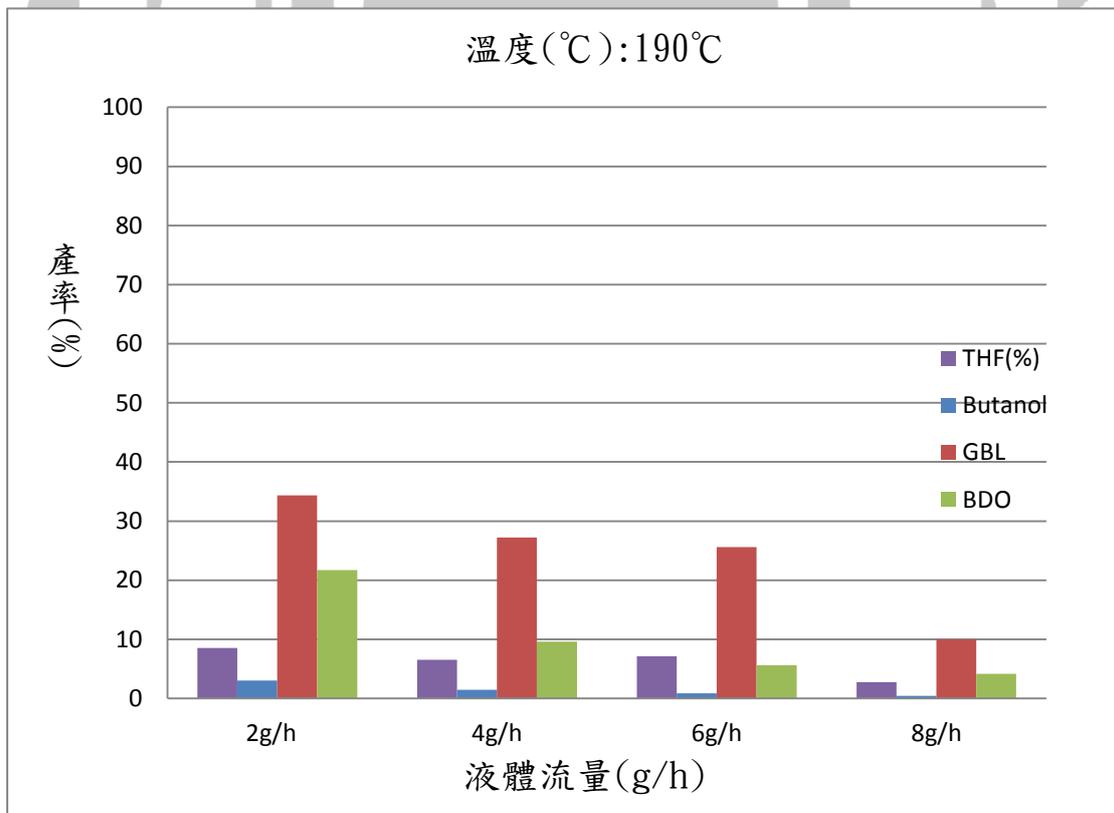
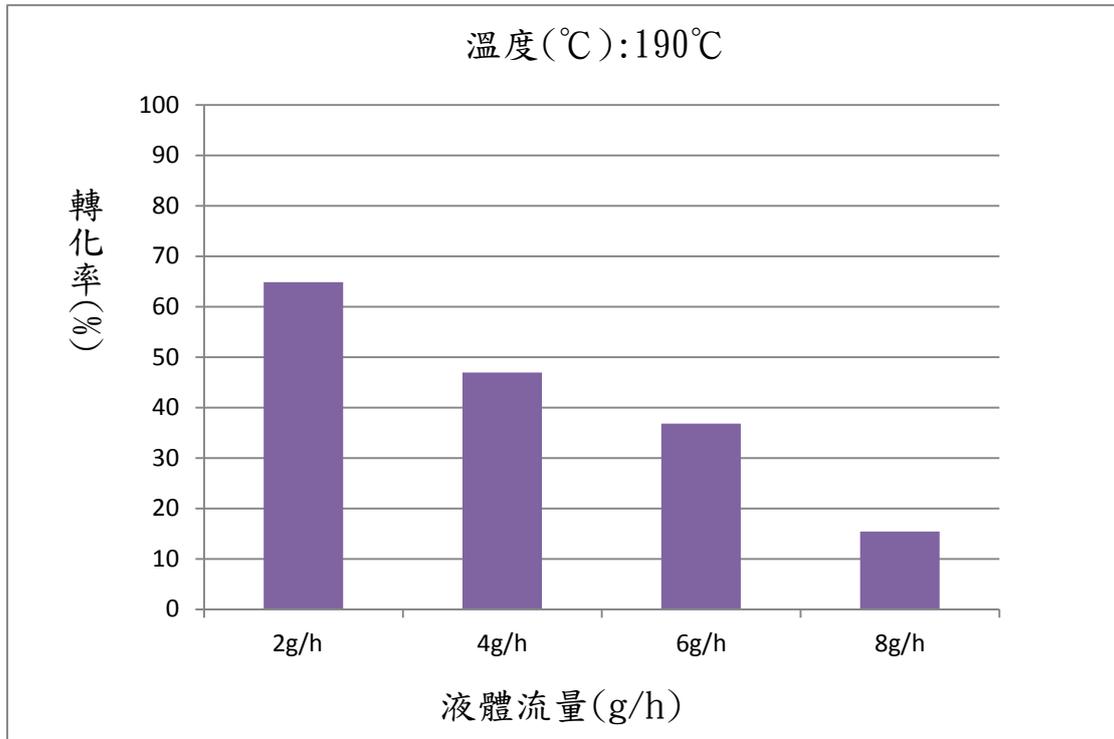


圖 4-4 進料流量對產率之影響(190°C)

### 4.1.3 反應溫度為 200°C、壓力 400psi

由表4.3與圖4-5之實驗數據可看到在200°C下，進料流量在2(g/h)有90%以上之轉化率，但流量升高至4(g/h)時，轉化率開始減少。由圖4-6可看到丁醇、BDO及THF產率均隨進料流量增加而遞減，由表4.2可看到在流量4~8(g/h)中GBL的產率都比BDO產率來得高。

表 4.3 進料流量對氫解反應之影響(200°C)

液體流 量(g/h)	轉化率 (%)	選擇率			產率(%)		
		GBL (%)	BDO (%)	THF	GBL	BDO	丁醇
2	99.05	27.61	39.91	19.38	26.25	37.94	11.48
4	80.23	69.29	12.45	10.38	58.01	10.43	4.89
6	58.02	67.44	17.64	7.11	36.15	9.46	0.88
8	22.60	60.05	23.56	2.96	11.56	5.32	0.74

實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

反應溫度：200°C

氣體流量：1800ml/min

觸媒重  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ：20 克

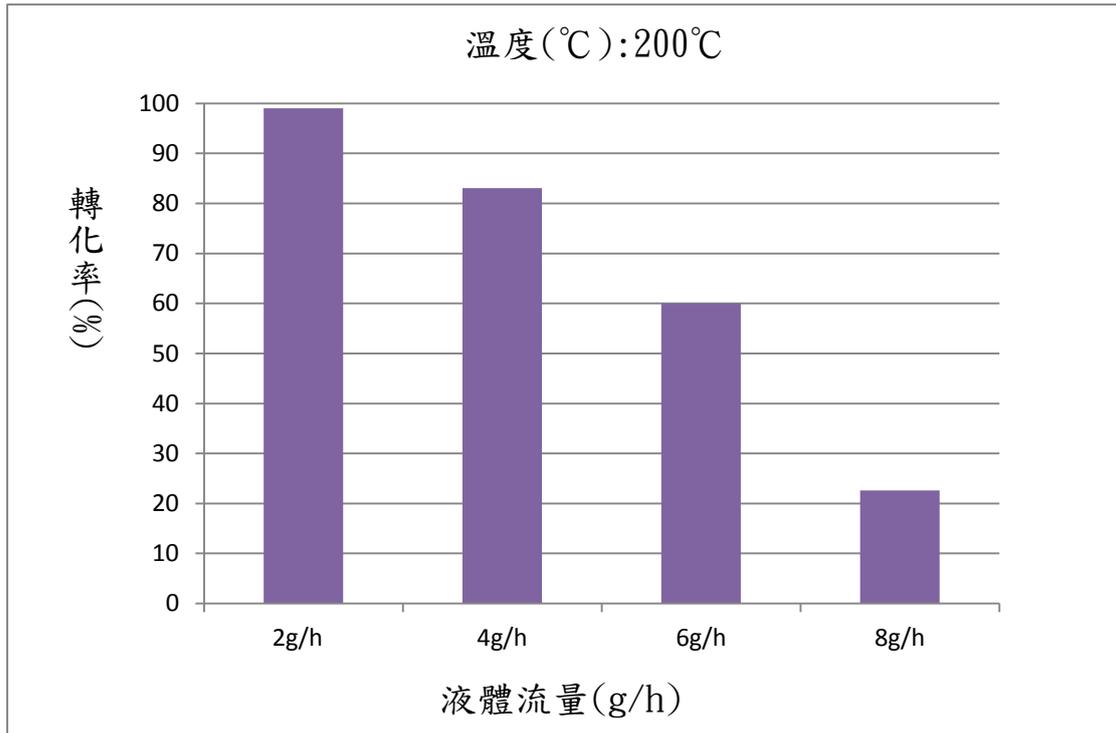


圖 4-5 進料流量對轉化率之影響(200°C)

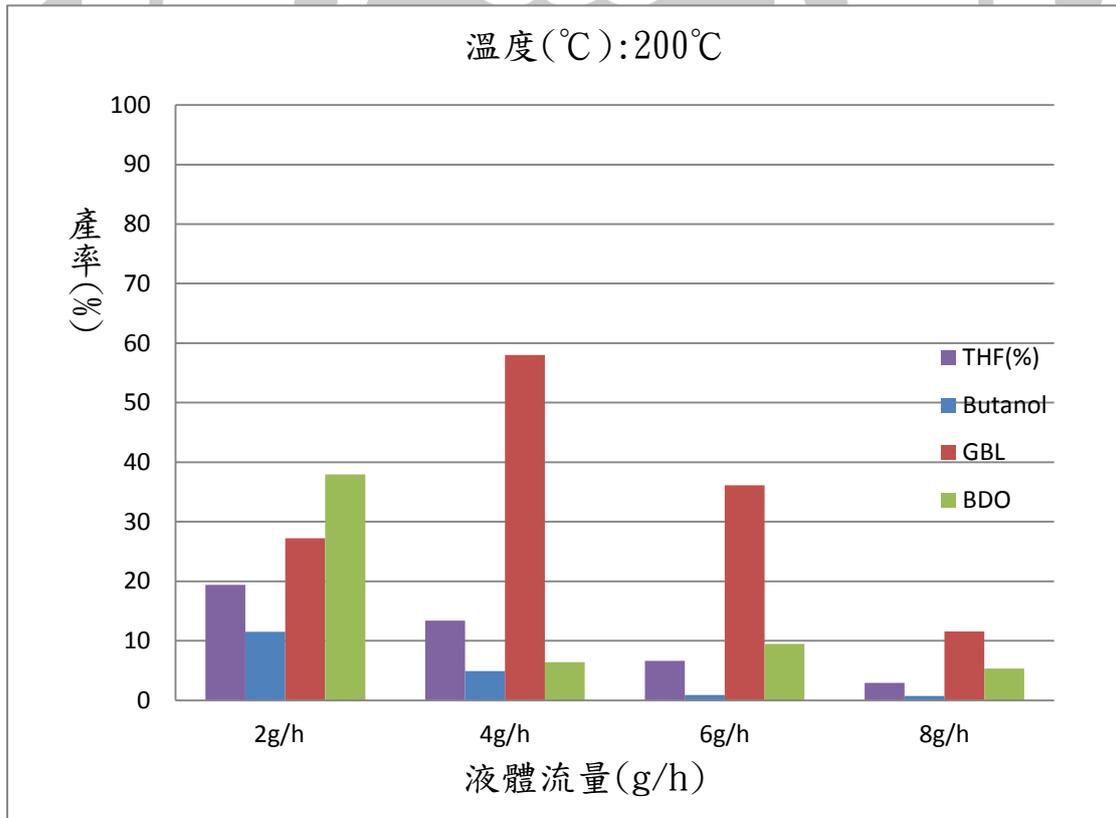


圖 4-6 進料流量對產率之影響(200°C)

#### 4.1.4 反應溫度為 210°C、壓力 400psi

由表4.4與圖4-7之實驗數據可看到在210°C下，進料流量在2(g/h)有90%以上之轉化率，但流量升高至4(g/h)時，轉化率開始減少。由圖4-6可看到GBL、丁醇、BDO及THF產率均隨進料流量增加而遞減，由表4.2可看到在流量2~8(g/h)中GBL的產率都比BDO產率來得高。

表 4.4 進料流量對氫解反應之影響(210°C)

液體流 量(g/h)	轉化率 (%)	產率(%)					
		GBL 選擇率 (%)	BDO 選擇率 (%)	THF	GBL	BDO	丁醇
2	99.47	37.23	27.92	21.38	37.25	27.94	13.45
4	82.30	36.36	32.02	17.93	30.04	26.45	8.18
6	71.92	39.44	35.14	13.86	28.38	25.29	4.42
8	23.06	64.37	15.94	3.35	15.67	3.88	1.44

實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

反應溫度：210°C

氣體流量：1800ml/min

觸媒重  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ：20 克

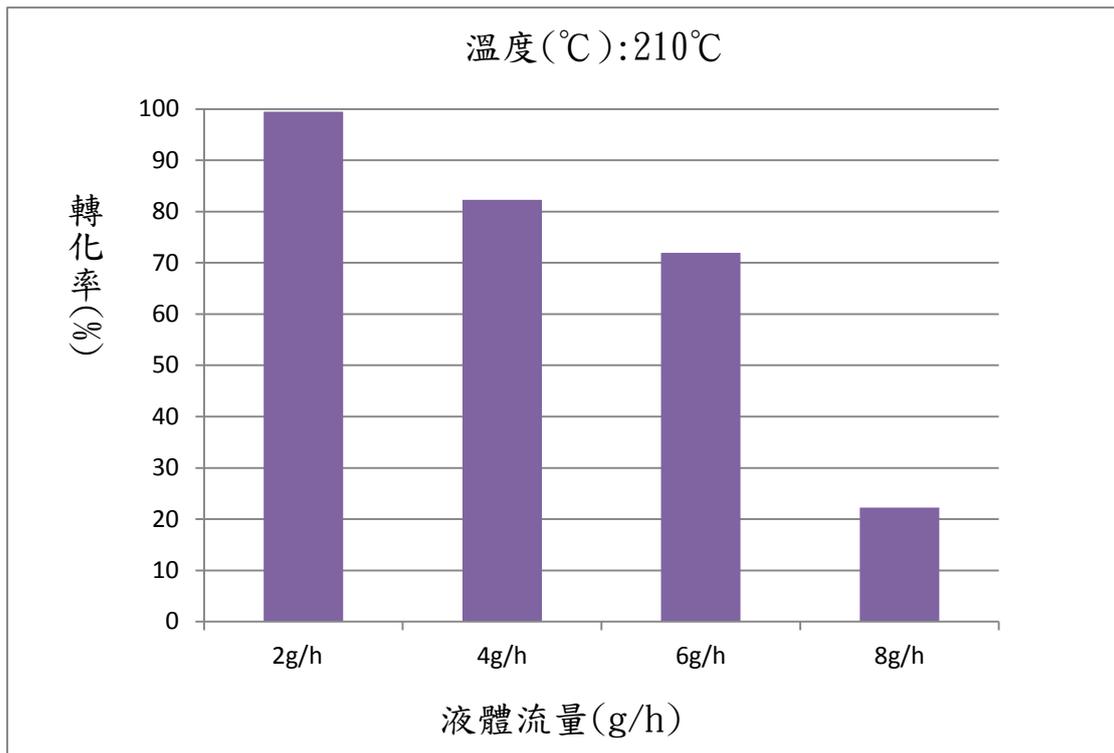


圖 4-7 進料流量對轉化率之影響(210°C)

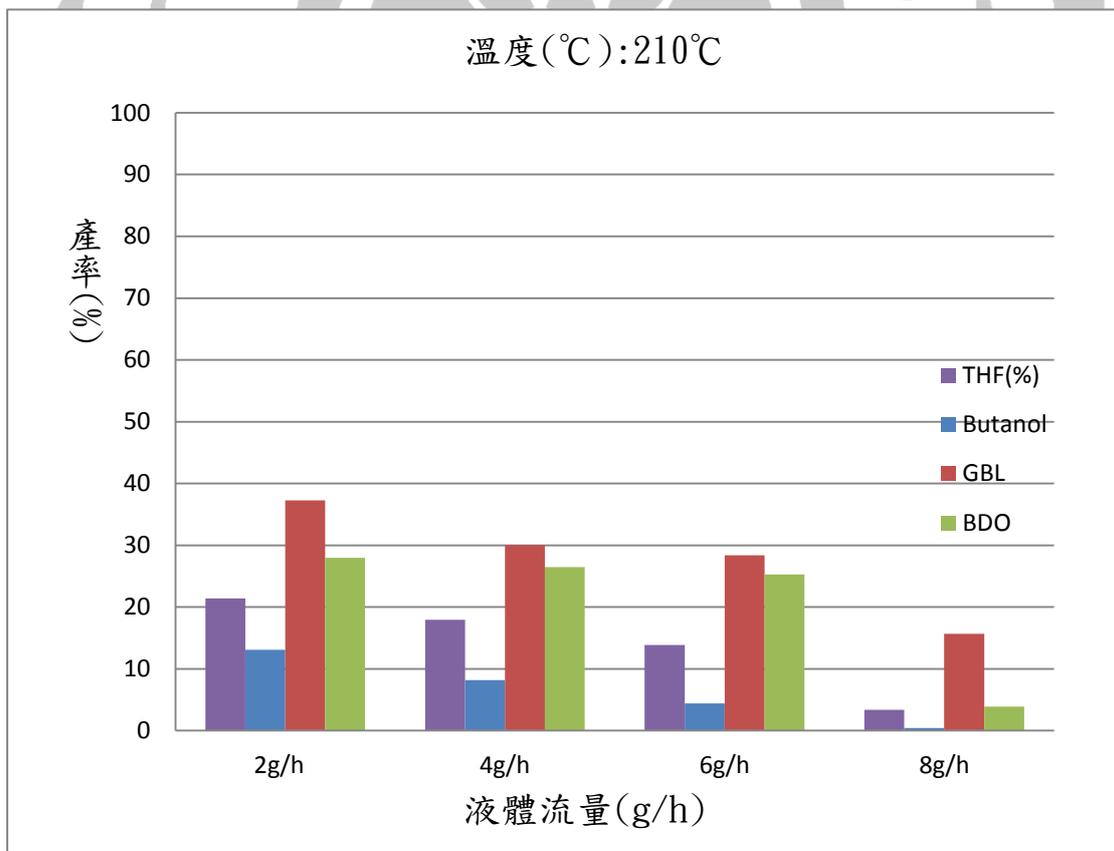


圖 4-8 進料流量對產率之影響(210°C)

## 4.2 反應溫度對琥珀酸二乙酯氫化反應影響(CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 觸媒)

溫度的改變對於琥珀酸二乙酯加氫反應會造成很大的影響，同時也會改變其產物組成。本節將固定液體流量去改變溫度以觀察溫度對產物的影響。

### 4.2.1 進料流量 2(g/h) 、壓力 400psi

由表4.5與圖4-9可看到在200°C、210°C的轉化率達到99%。由表4.5及圖4-10可看到在2(g/h)的情況下，丁醇及THF的產率隨溫度增加而增加，推測由於溫度的上升，轉化率的上升，使得BDO及GBL開始漸漸轉化成丁醇及THF，。

表 4.5 溫度對氫解反應之影響(液體流量:2g/h)

溫度 (°C)	轉化率 (%)	產率(%)					
		GBL 選擇率 (%)	BDO 選擇率 (%)	THF	GBL	BDO	丁醇
180	29.08	53.86	35.23	2.05	13.94	9.12	0.77
190	64.89	50.82	32.10	8.53	34.34	21.69	3.01
200	99.05	27.61	39.91	19.38	26.25	37.94	11.48
210	99.47	37.73	27.55	21.38	37.87	27.65	13.45

#### 實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

液體流量(g/h):2g

氣體流量：1800ml/min

觸媒重 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>：20 克

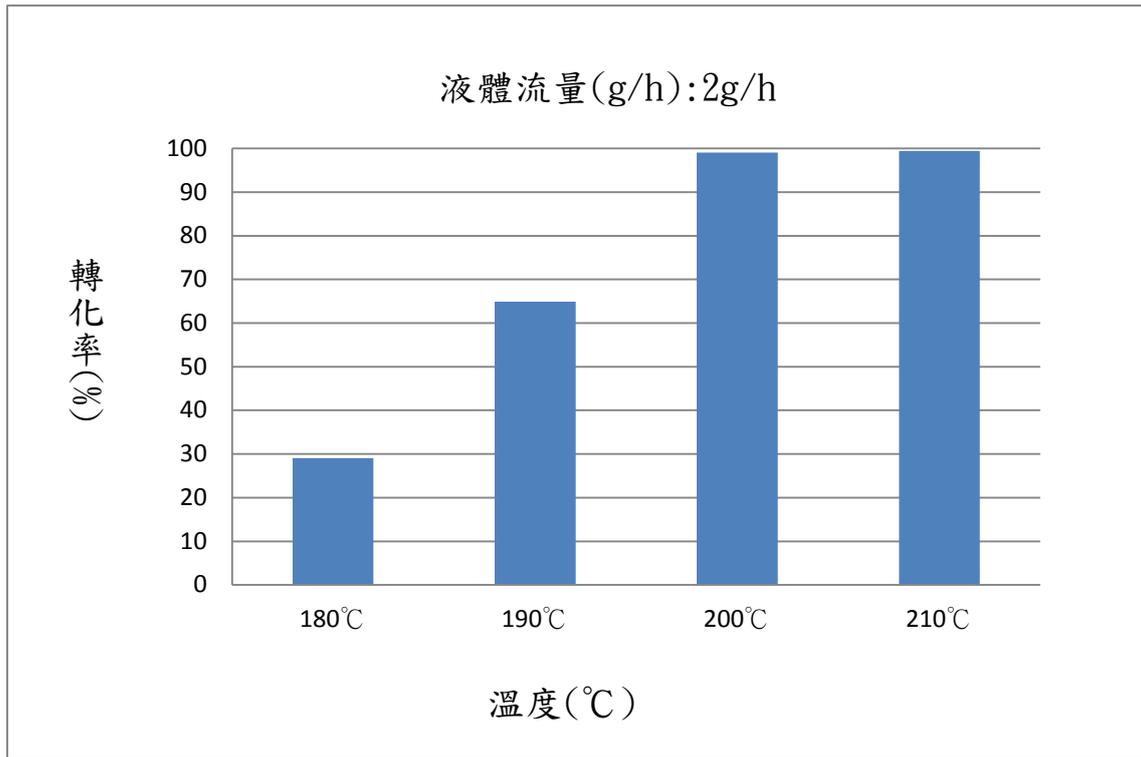


圖 4-9 溫度對轉化率之影響(進料流量為 2(g/h))

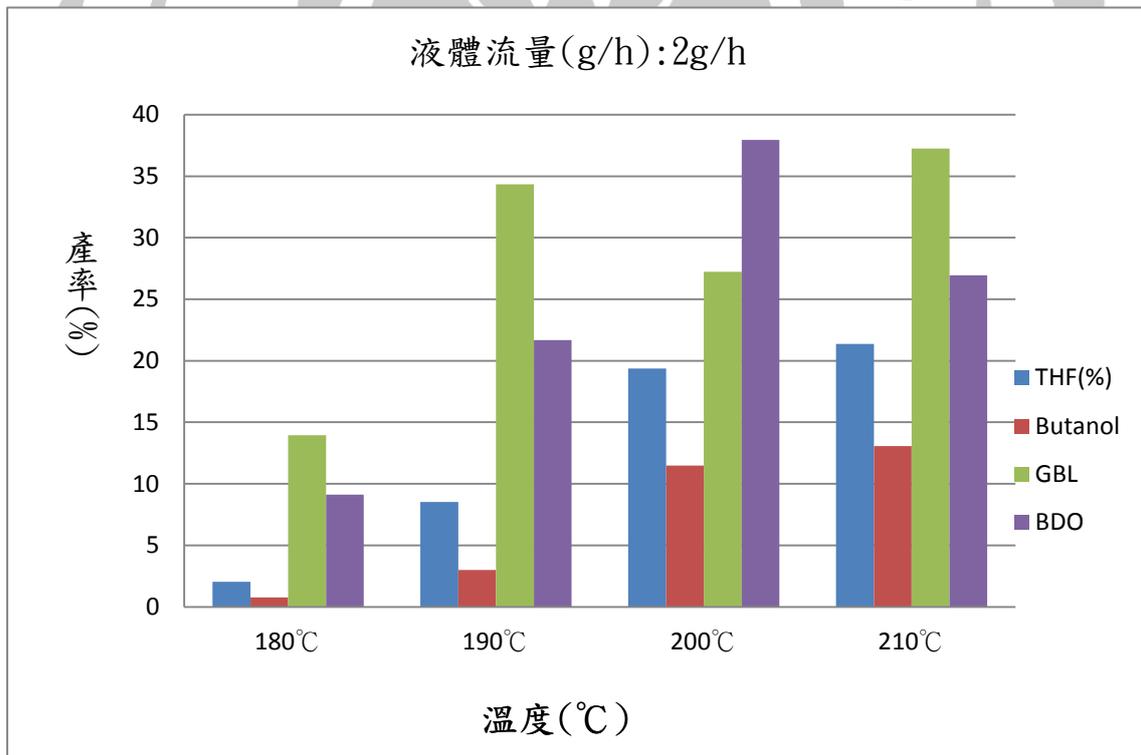


圖 4-10 溫度對產率之影響(進料流量為 2(g/h))

#### 4.2.2 進料流量 4(g/h) 、壓力 400psi

由表4.6與圖4-11可看到在進料流量為4g/h，轉化率隨著溫度降低而降低，轉化率最高達到82.30%。由表4.6圖4-12可看到在溫度210°C，GBL產率突然下降，而BDO、THF與丁醇產率增加，推論可能是GBL轉化而成BDO、THF與丁醇。

表 4.6 溫度對氫解反應之影響(液體流量:4g/h)

溫度 (°C)	轉化率 (%)	選擇率		產率(%)			
		GBL (%)	BDO (%)	THF	GBL	BDO	丁醇
180	19.37	65.80	21.33	2.03	12.74	4.13	0.46
190	46.64	60.70	19.80	6.99	27.89	9.1	1.96
200	80.23	69.29	12.45	10.38	58.01	10.43	4.89
210	82.30	36.36	32.02	17.93	30.04	26.45	8.18

實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

液體流量(g/h):4g

氣體流量：1800ml/min

觸媒重  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ：20 克

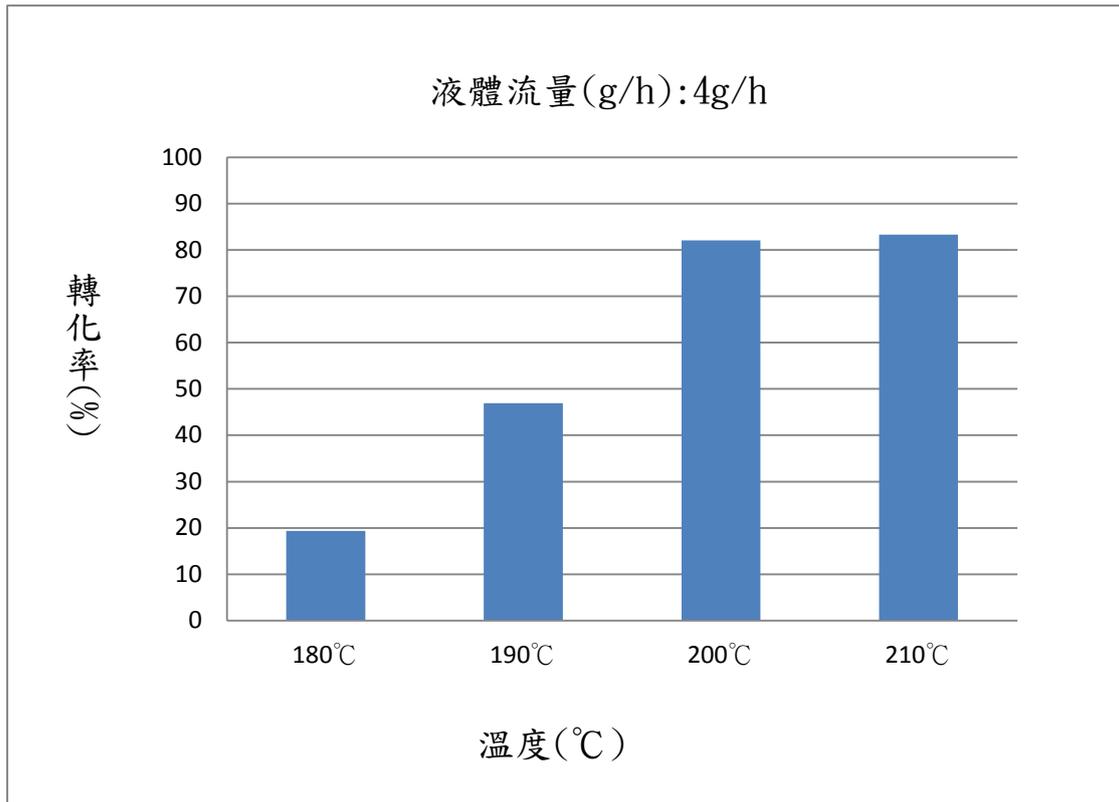


圖 4-11 溫度對轉化率之影響(進料流量為 4(g/h))

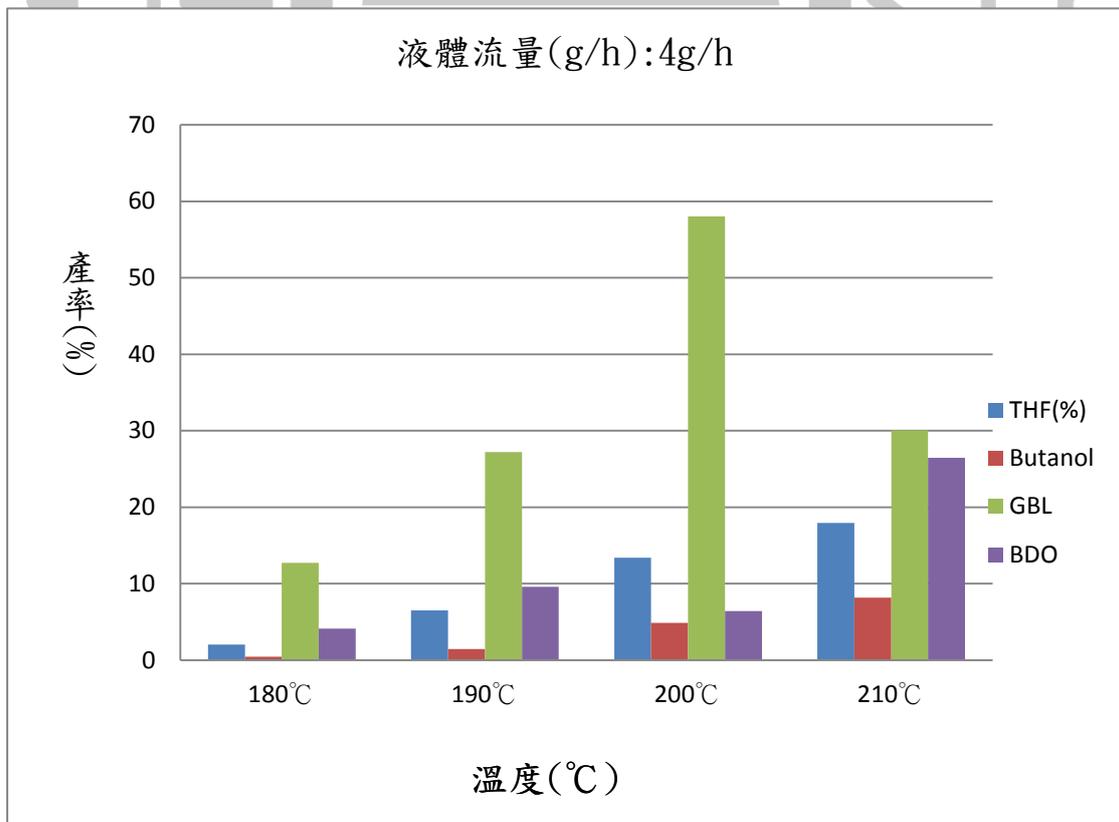


圖 4-12 溫度對產率之影響(進料流量為 4(g/h))

### 4.2.3 進料流量 6(g/h) 、壓力 400psi

由表4.7與圖4-13可看到在進料流量為6g/h，轉化率隨著溫度降低而降低，轉化率最高達到71.92%。由表4.7及圖4-14可看到在溫度210℃，GBL產率突然下降，而BDO、THF與丁醇產率增加，推論可能是GBL轉化而成BDO、THF與丁醇。

表 4.7 溫度對氫解反應之影響(液體流量:6g/h)

溫度 (°C)	轉化率 (%)	選擇率		產率(%)			
		GBL (%)	BDO (%)	THF	GBL	BDO	丁醇
180	10.14	64.71	24.57	0.82	6.53	2.48	0.26
190	36.83	68.04	14.84	5.60	25.62	5.59	0.84
200	58.02	67.44	17.64	7.11	36.15	9.46	0.88
210	71.92	39.44	35.14	13.86	28.38	25.29	4.42

實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

液體流量(g/h):6g

氣體流量：1800ml/min

觸媒重  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ：20 克

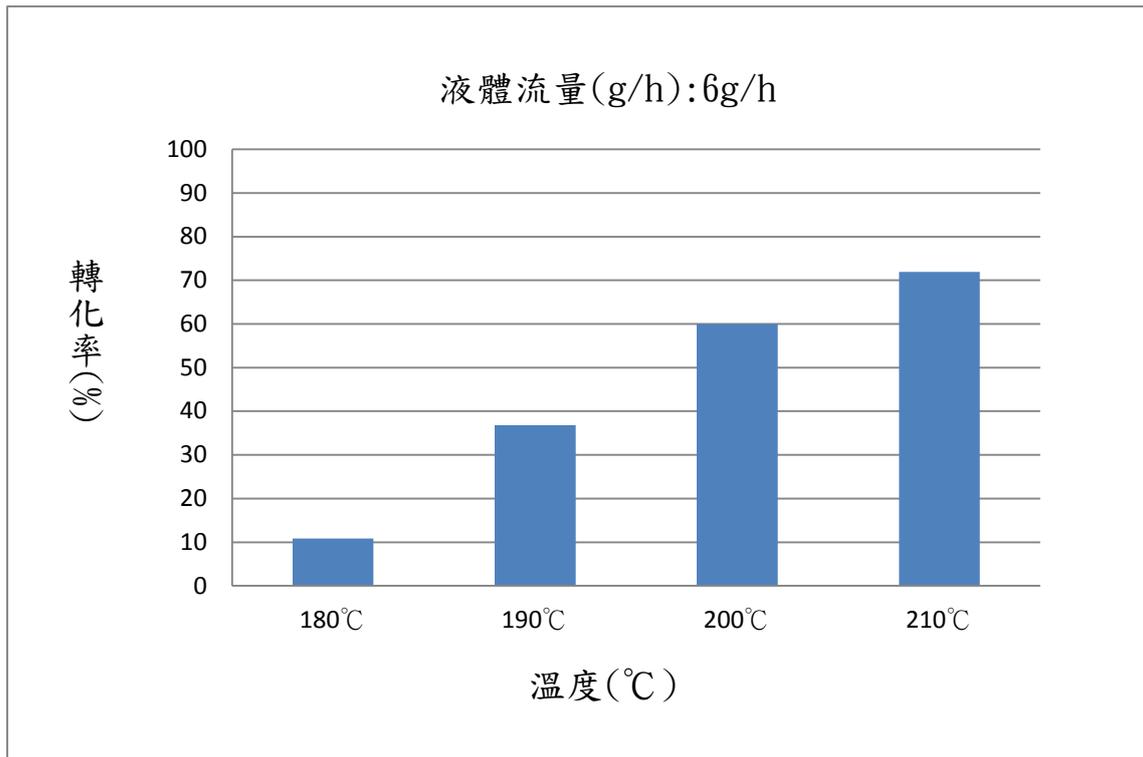


圖 4-13 溫度對轉化率之影響(進料流量為 6(g/h))

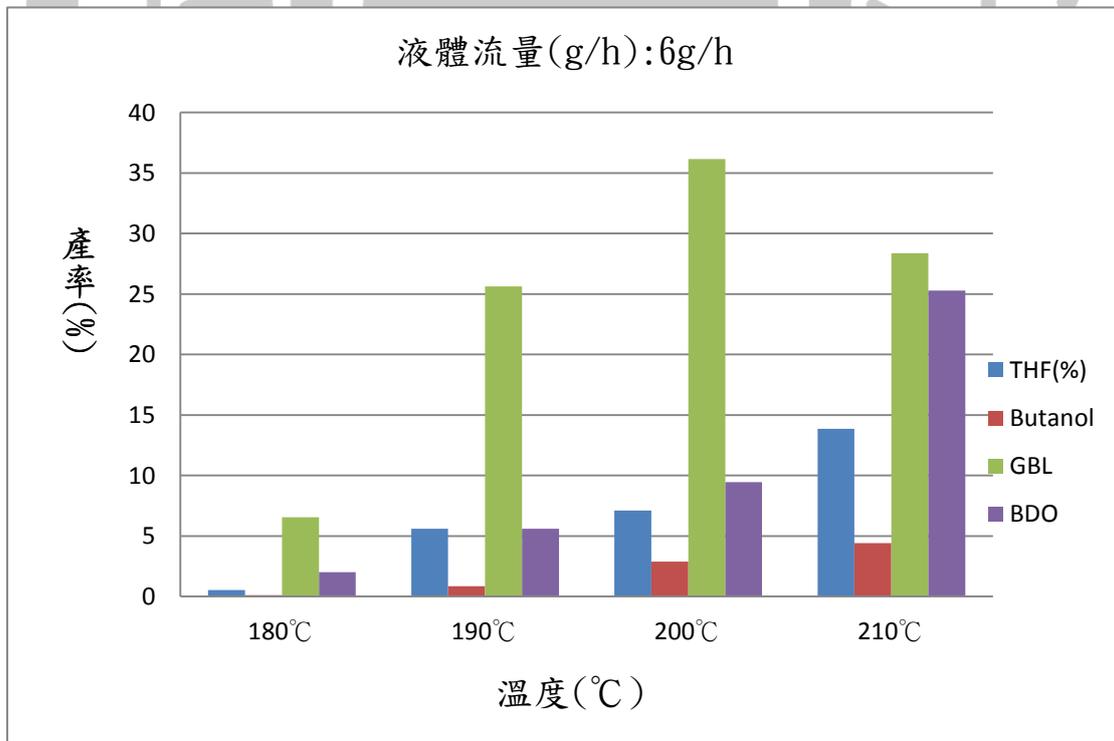


圖 4-14 溫度對產率之影響(進料流量為 6(g/h))

#### 4.2.4 進料流量 8(g/h) 、壓力 400psi

由表4.8與圖4.15的實驗數據可看到在進料流量為8g/h，轉化率都在30%以下，推論在400psi的氫氣壓力、進料流量為8g/h下，流體滯留時間過短，轉化率才會都在30%以下，因此若要提升轉化率，可能另尋其他實驗條件，如:增加氫氣氣體壓力、增加溫度、增加觸媒量，才可能達到高轉化率。

表 4.8 溫度對氫解反應之影響(液體流量:8g/h)

溫度 (°C)	轉化率 (%)	GBL	BDO	THF	產率(%)		
		選擇率 (%)	選擇率 (%)		GBL	BDO	丁醇
180	6.55	66.49	25.88	0.33	3.93	1.53	0.12
190	15.42	57.62	23.94	2.76	10.01	4.16	0.44
200	22.60	60.05	23.56	2.96	13.56	5.32	0.74
210	23.06	64.37	15.94	3.35	15.67	3.88	1.44

實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

液體流量(g/h):8g

氣體流量：1800ml/min

觸媒重  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ：20 克

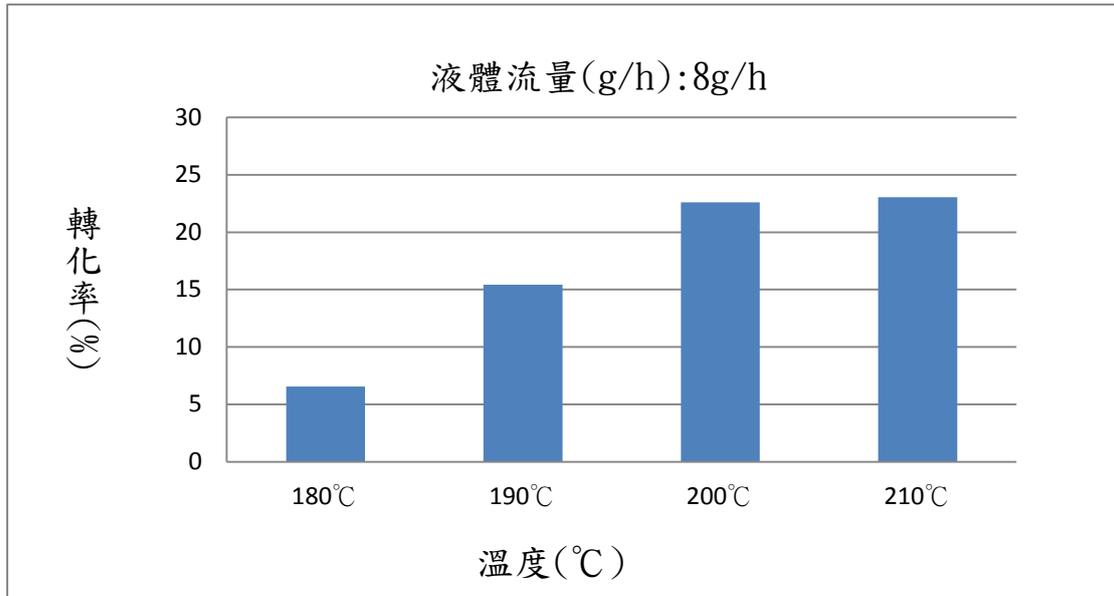


圖 4-15 溫度對轉化率之影響(進料流量為 8(g/h))

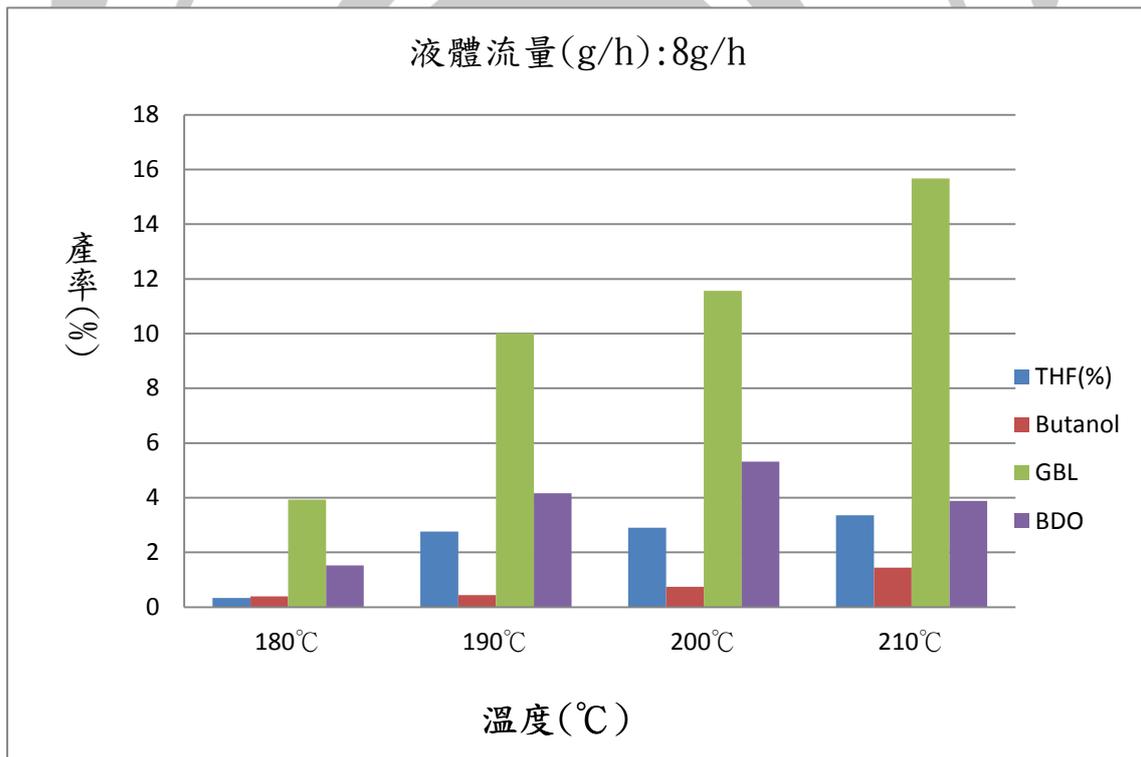


圖 4-16 溫度對產率之影響(進料流量為 8(g/h))

#### 4.3 液體流量對琥珀酸二乙酯氫化反應影響( $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ 觸媒)

此部分對琥珀酸二乙酯氫解反應進行固定溫度下改變其進料流量，以觀察其產物組成的變化。

### 4.3.1 反應溫度為 180°C、壓力 400psi

使用 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-pd(100:1)觸媒，固定溫度在 180°C，改變液體流量，由表 4.9 與圖 4.17 之實驗數據可看到隨進料流量上升，轉化率明顯減少。由表 4.9 可看到 GBL 選擇率隨進料流量增加而增加，BDO 選擇率隨進料流量增加而減少，由圖 4.18 可看到 BDO、GBL 產率均因轉化率變低而減少。

表 4.9 進料流量對氫解反應之影響(180°C)

液體流量(g/h)	轉化率 (%)	GBL	BDO	產率(%)			
		選擇率 (%)	選擇率 (%)	THF	GBL	BDO	丁醇
2	46.63	41.79	54.67	1.18	20.21	26.44	0.44
4	31.62	53.06	44.76	1.64	16.88	14.24	0.21
6	26.26	61.49	31.33	0.37	15.68	7.99	0.16
8	13.46	70.15	27.85	0.12	9.52	3.78	0.15

#### 實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

反應溫度：180°C

氣體流量：1800ml/min

觸媒重 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)：20 克

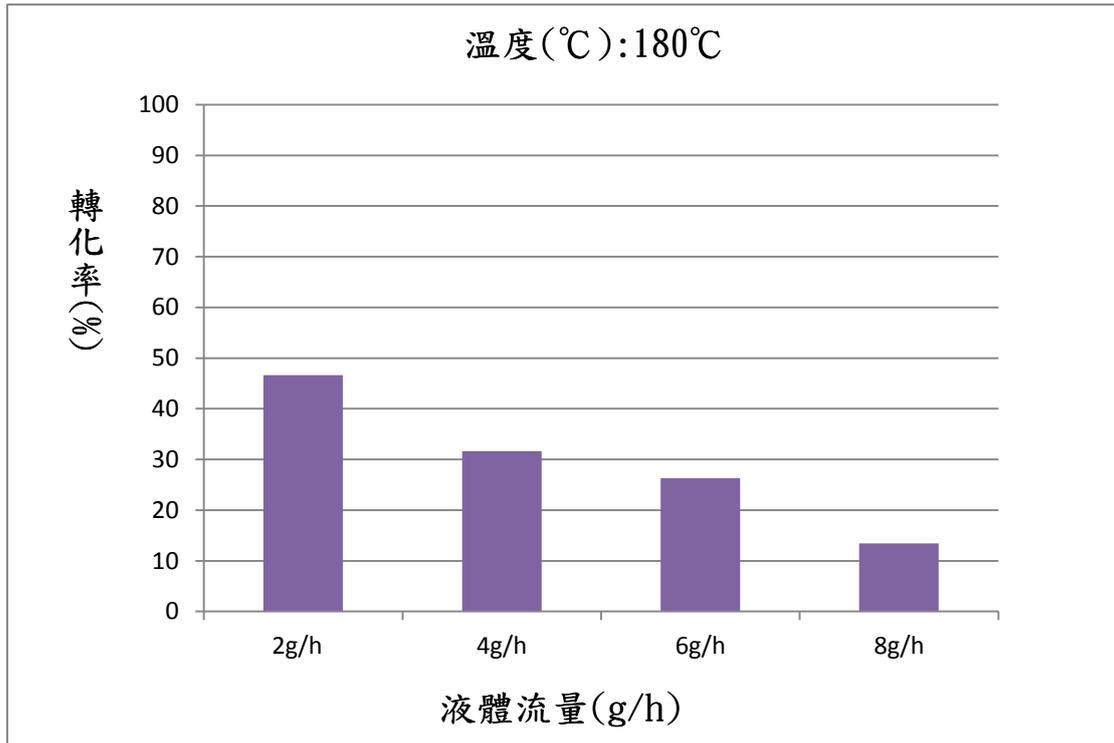


圖 4-17 進料流量對轉化率之影響(180°C)

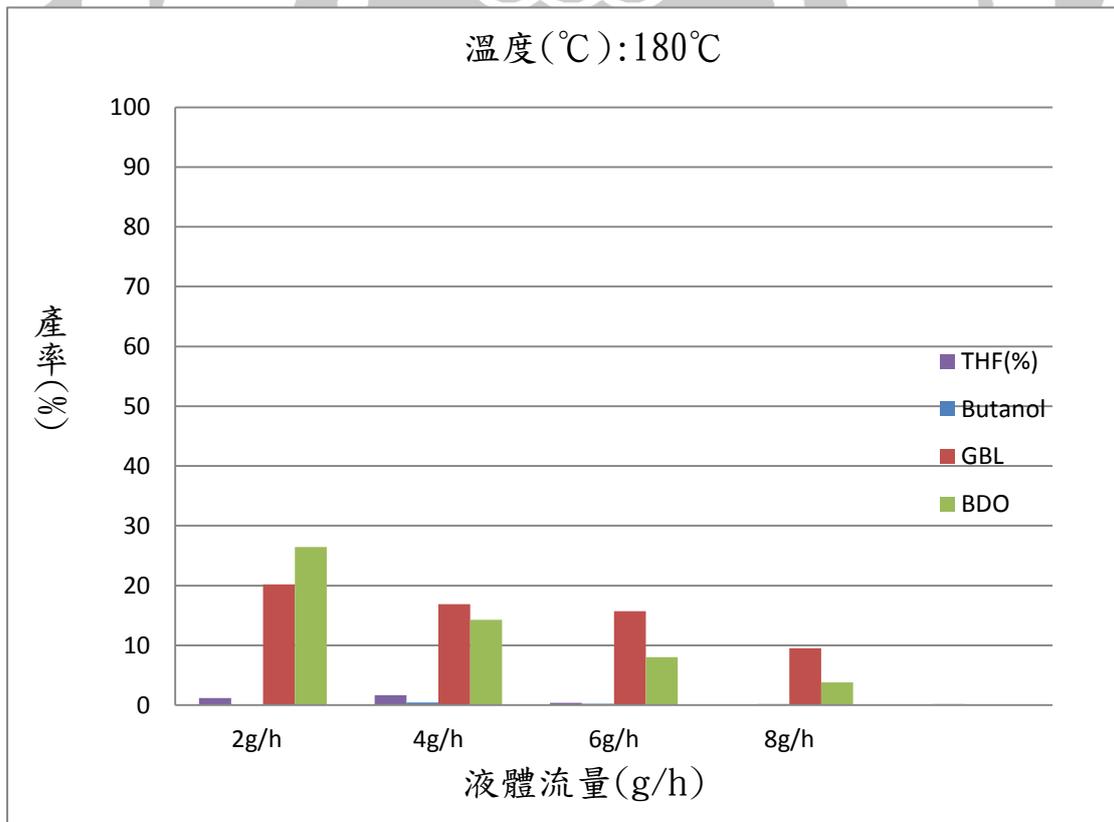


圖 4-18 進料流量對產率之影響(180°C)

### 4.3.2 反應溫度為 190°C、壓力 400psi

使用CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-pd(100:1)，固定溫度在190°C，改變液體流量，由表4.10與圖4-19之實驗數據可看到進料流量2~8(g/h)中，190°C比180°C轉化率增加。由圖4-20可看到GBL、丁醇、BDO及THF產率均隨進料流量增加而減少。由表4.10可看出，在190°C下，若要增加轉化率上升，則進料流量就需愈小愈好。

表 4.10 進料流量對氫解反應之影響(190°C)

液體流量(g/h)	轉化率(%)	GBL	BDO	THF	產率(%)		
		選擇率(%)	選擇率(%)		GBL	BDO	丁醇
2	71.28	45.19	49.93	3.03	32.21	35.59	0.53
4	52.75	45.99	50.98	1.38	24.26	26.89	0.32
6	42.33	48.15	48.60	1.21	20.38	20.57	0.19
8	21.49	71.30	24.55	0.47	16.2	5.58	0.18

#### 實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

反應溫度：190°C

氣體流量：1800ml/min

觸媒重 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)：20 克

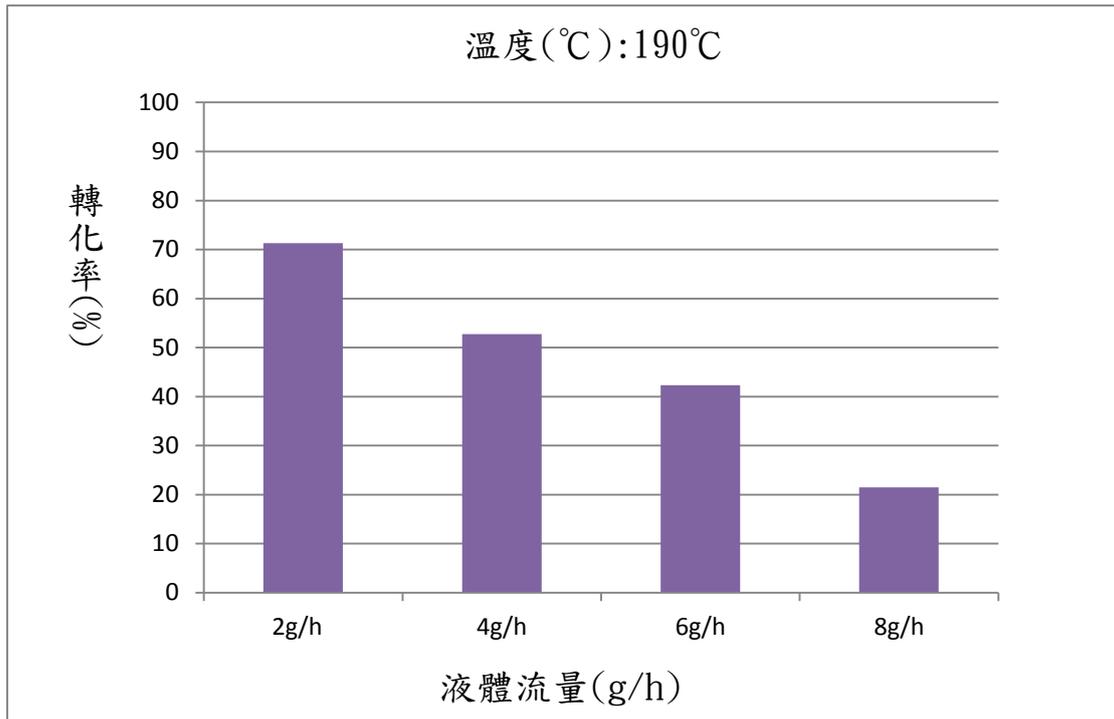


圖 4-19 進料流量對轉化率之影響(190°C)

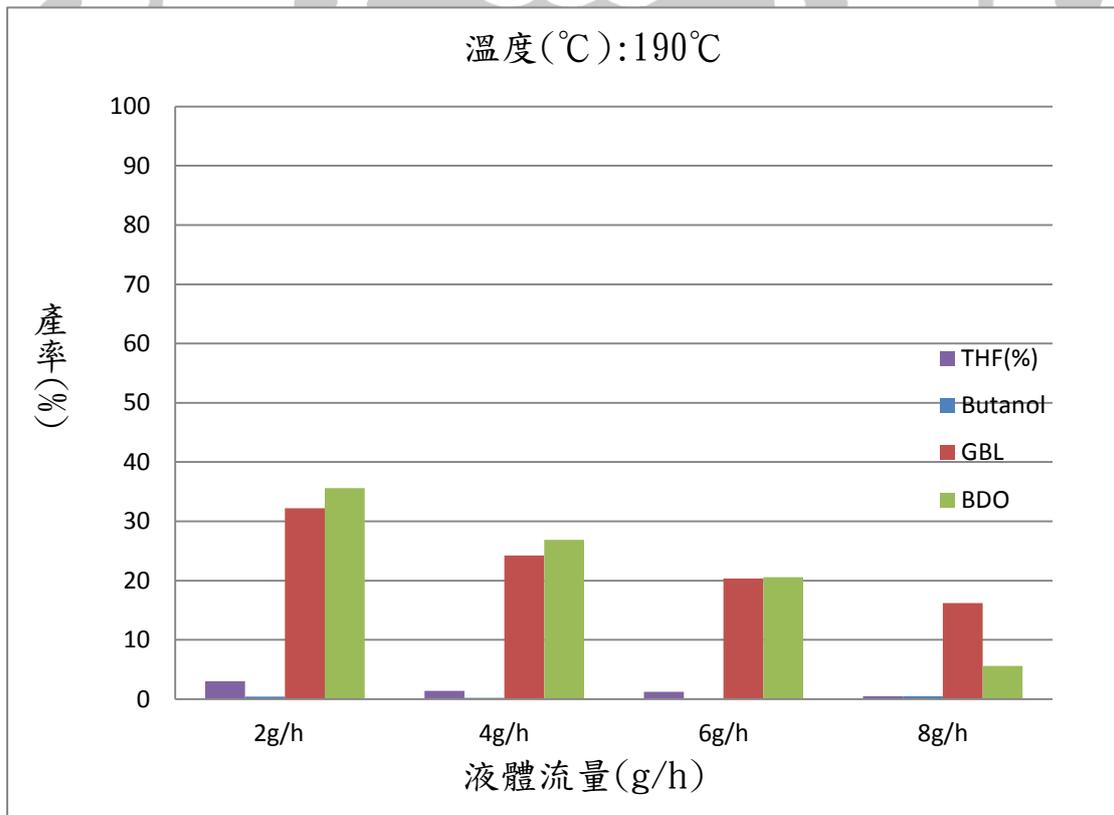


圖 4-20 進料流量對產率之影響(190°C)

### 4.3.3 反應溫度為 200°C、壓力 400psi

使用CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)，固定溫度在200°C，改變液體流量，由表4.11與圖4-21之實驗數據可看到轉化率要大於80%，液體流量必須要4(g/h)以下。由圖4-22可看到在200°C下、液體流量2~6(g/h)，BDO產率、選擇率都比GBL產率、選擇率來得高，推論在CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-pd觸媒、400psi、200°C下，比較容易產生BDO。

表 4.11 進料流量對氫解反應之影響(200°C)

液體流量(g/h)	轉化率(%)	GBL	BDO	THF	產率(%)		
		選擇率(%)	選擇率(%)		GBL	BDO	丁醇
2	94.72	43.07	51.32	4.91	41.19	49.08	1.03
4	83.09	43.50	49.57	4.33	35.63	40.6	0.76
6	63.72	45.28	49.90	2.63	28.81	31.75	0.44
8	28.55	64.69	32.39	0.65	18.47	9.25	0.43

實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

反應溫度：200°C

氣體流量：1800ml/min

觸媒重 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)：20 克

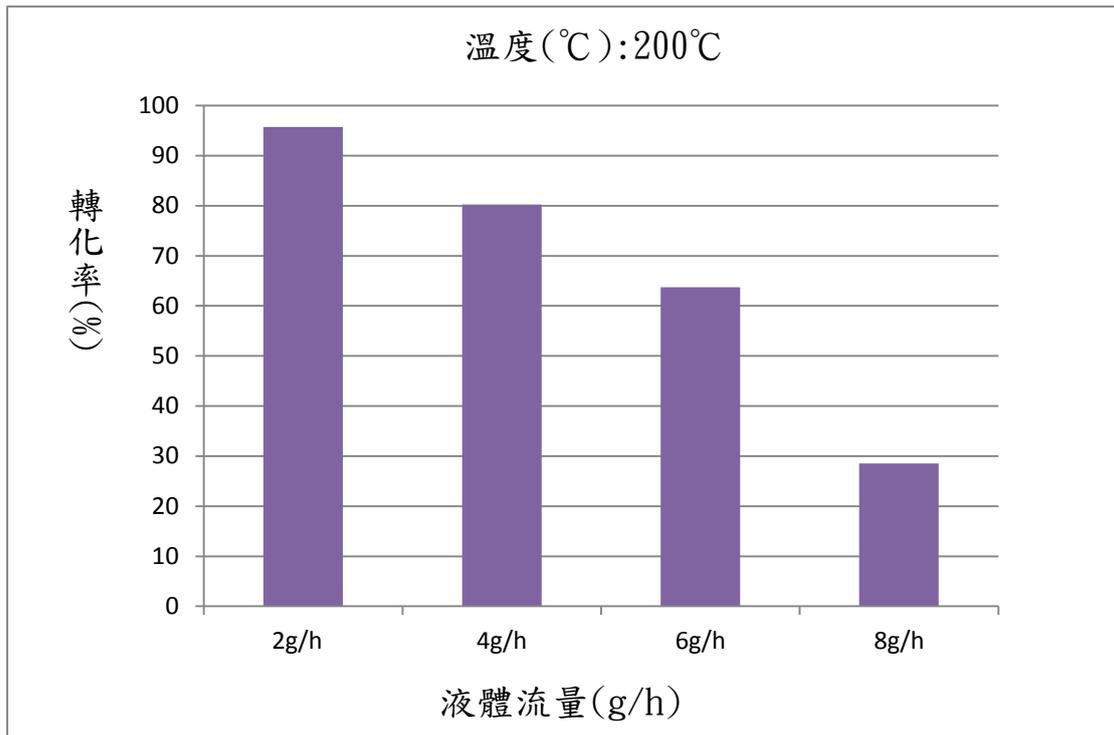


圖 4-21 進料流量對轉化率之影響(200°C)

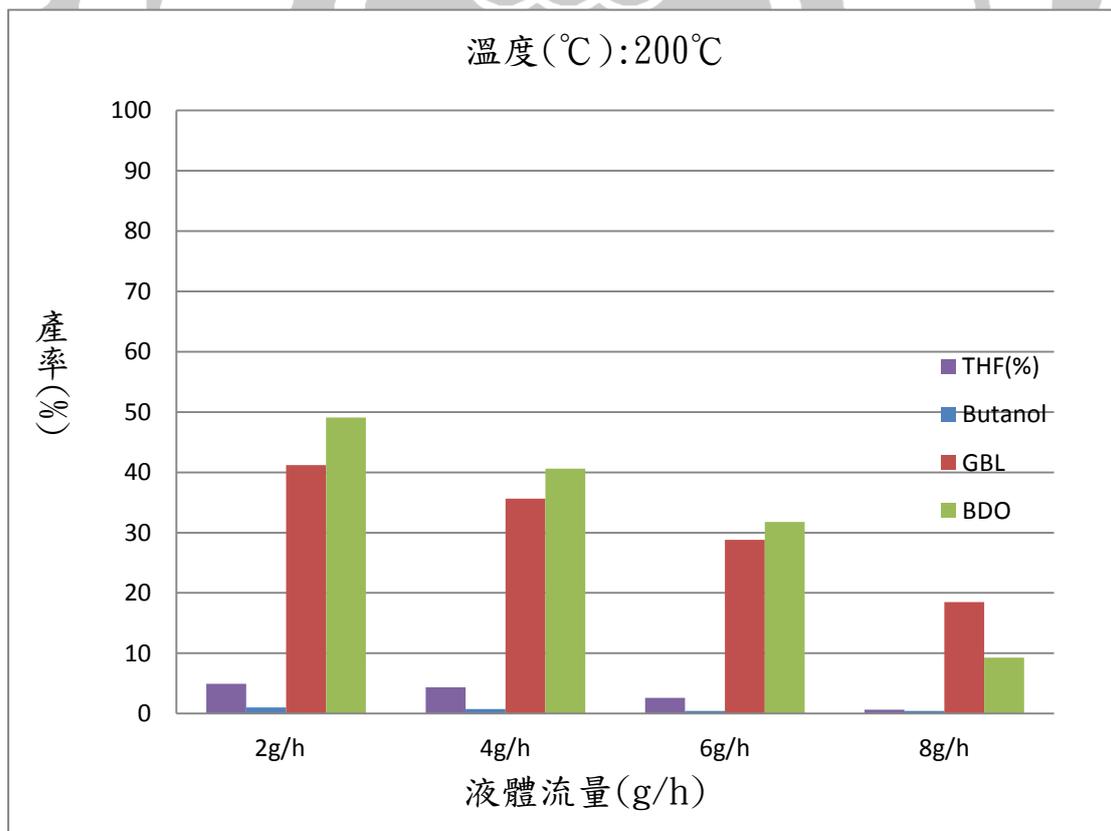


圖 4-22 進料流量對產率之影響(200°C)

#### 4.3.4 反應溫度為 210°C、壓力 400psi

使用CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-pd(100:1)，固定溫度在210°C，改變液體流量，由表4.12與圖4-23之實驗數據可看到轉化率要大於80%，液體流量必須要4(g/h)以下。由圖4-24可看到在210°C下、液體流量2~8(g/h)，GBL產率、選擇率都比BDO產率、選擇率來得高，推論在CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd觸媒，400psi，210°C下，比較容易產生GBL。

表 4.12 進料流量對氫解反應之影響(210°C)

液體流量(g/h)	轉化率(%)	GBL	BDO	THF	產率(%)		
		選擇率(%)	選擇率(%)		GBL	BDO	丁醇
2	95.21	48.12	45.66	5.09	45.27	42.96	1.75
4	84.69	67.33	20.95	4.98	59.61	18.55	1.39
6	73.19	50.76	41.95	4.34	37.8	29.24	1.08
8	48.84	52.70	39.14	3.53	25.69	19.08	0.47

實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

反應溫度：210°C

氣體流量：1800ml/min

觸媒重 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)：20 克

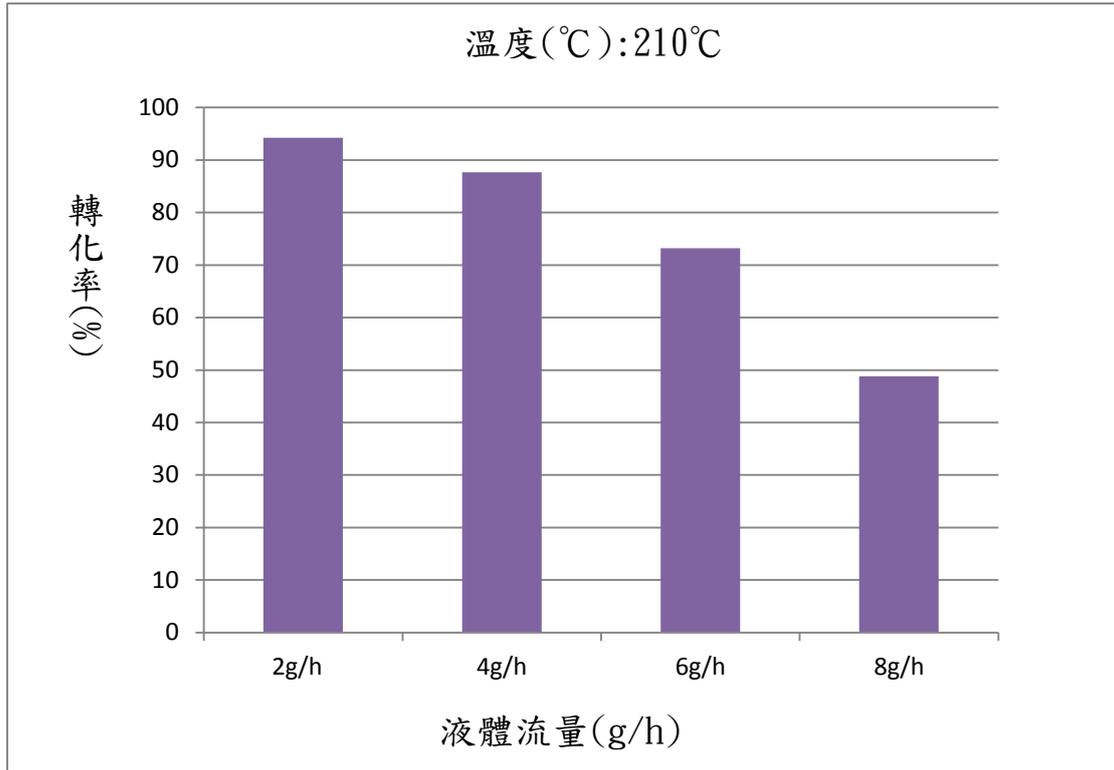


圖 4-23 進料流量對轉化率之影響(210°C)

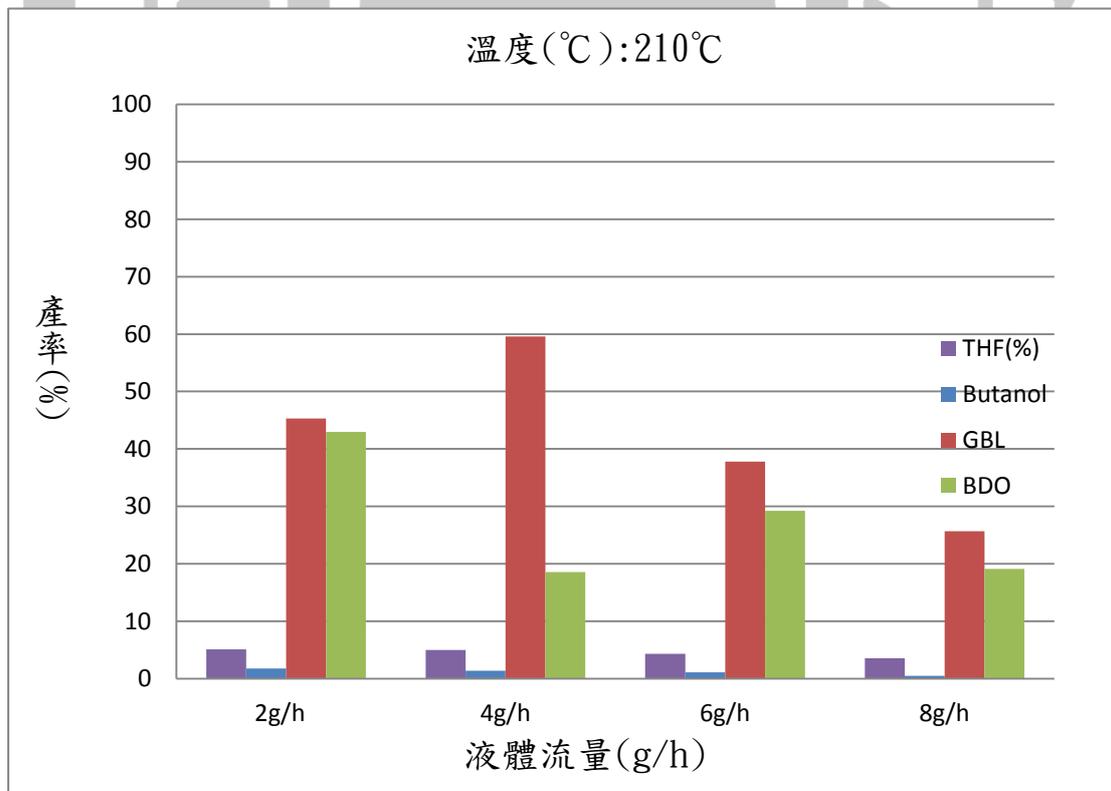


圖 4-24 進料流量對產率之影響(210°C)

#### 4.4 反應溫度對琥珀酸二乙酯氫化反應影響(CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-pd(100:1)觸媒)

##### 4.4.1 進料流量 2(g/h) 、壓力 400psi

由表4.13與圖4-25之實驗數據可看到在進料流量在2(g/h)下，在200°C已有90%以上之轉化率，但190°C時，轉化率明顯減少，因此在液體流量2(g/h)下，若要轉化率達於90%，則需要200°C以上。由表4.13及圖4-26可看到溫度升高，轉化率上升，GBL產率也跟著升高，而BDO最高產率是在200°C，因此判斷在進料流量在2(g/h)下，產生BDO最佳溫度為200°C，產生GBL最佳溫度為210°C。

表 4.13 溫度對氫解反應之影響(液體流量:2g/h)

溫度 (°C)	轉化率 (%)	選擇率		產率(%)			
		GBL (%)	BDO (%)	THF	GBL	BDO	丁醇
180	46.63	41.86	54.77	1.18	20.21	26.44	0.44
190	71.28	45.13	49.87	3.03	32.21	35.59	0.53
200	94.72	43.07	51.32	4.33	41.19	49.08	1.03
210	95.21	47.61	45.18	5.09	45.27	42.96	1.75

##### 實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

液體流量(g/h):2g

氣體流量：1800ml/min

觸媒重 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)：20 克

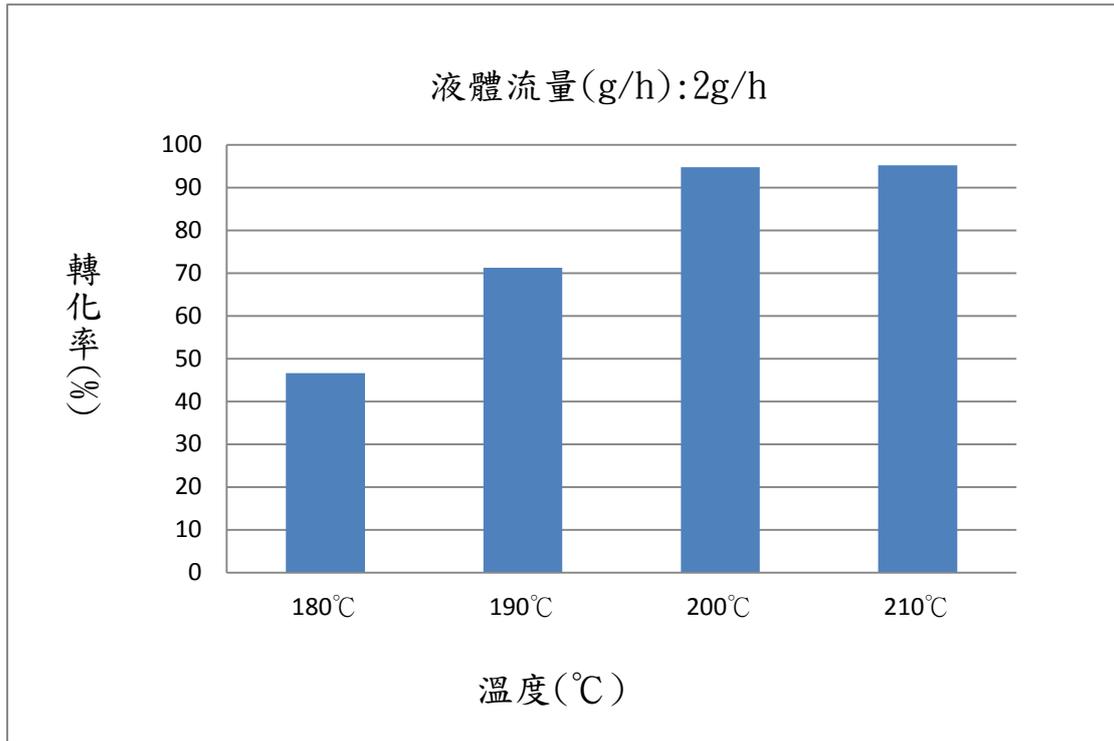


圖 4-25 溫度對轉化率之影響(進料流量為 2(g/h))

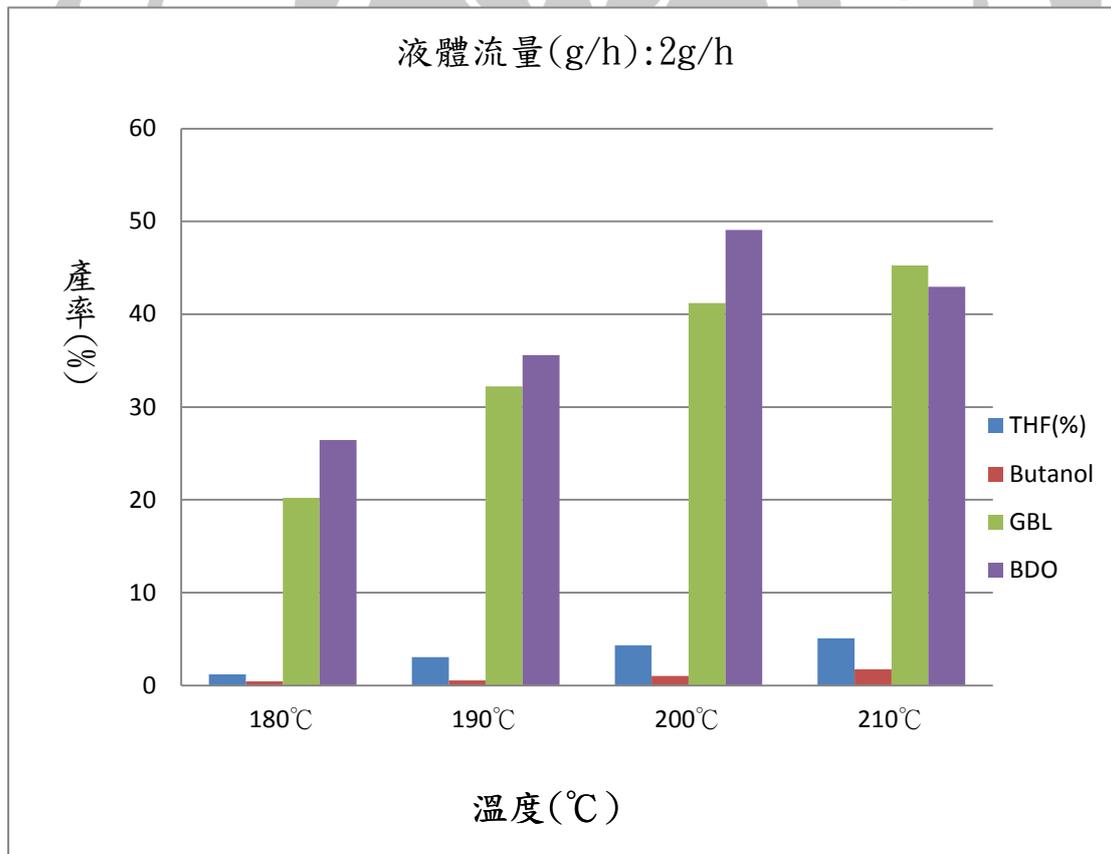


圖 4-26 溫度對產率之影響(進料流量為 2(g/h))

#### 4.4.2 進料流量 4(g/h) 、壓力 400psi

由表4.14與圖4-27之實驗數據可看到進料流量4(g/h) 下，在200°C 已有80%以上之轉化率，但190°C時轉化率明顯降低，因此在液體流量 4(g/h)下，若要轉化率達於80%，則要設定在200°C以上。由表4.13及圖4-28可看到溫度升高，轉化率上升，GBL產率也跟著升高，而BDO 最高產率是在200°C，因此判斷在進料流量在4(g/h)下，產生BDO最佳溫度為200°C，產生GBL最佳溫度為210°C。

表 4.14 溫度對氫解反應之影響(液體流量:4g/h)

溫度 (°C)	轉化率 (%)	選擇率 (%)		產率(%)			
		GBL	BDO	THF	GBL	BDO	丁醇
180	31.62	53.24	44.92	0.37	16.88	14.24	0.21
190	52.75	45.90	50.87	1.38	24.26	26.89	0.32
200	83.09	43.50	49.57	4.33	35.63	40.6	0.76
210	84.69	67.33	20.95	4.98	59.61	18.55	1.39

#### 實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

液體流量(g/h):4g

氣體流量：1800ml/min

觸媒重  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ ：20 克

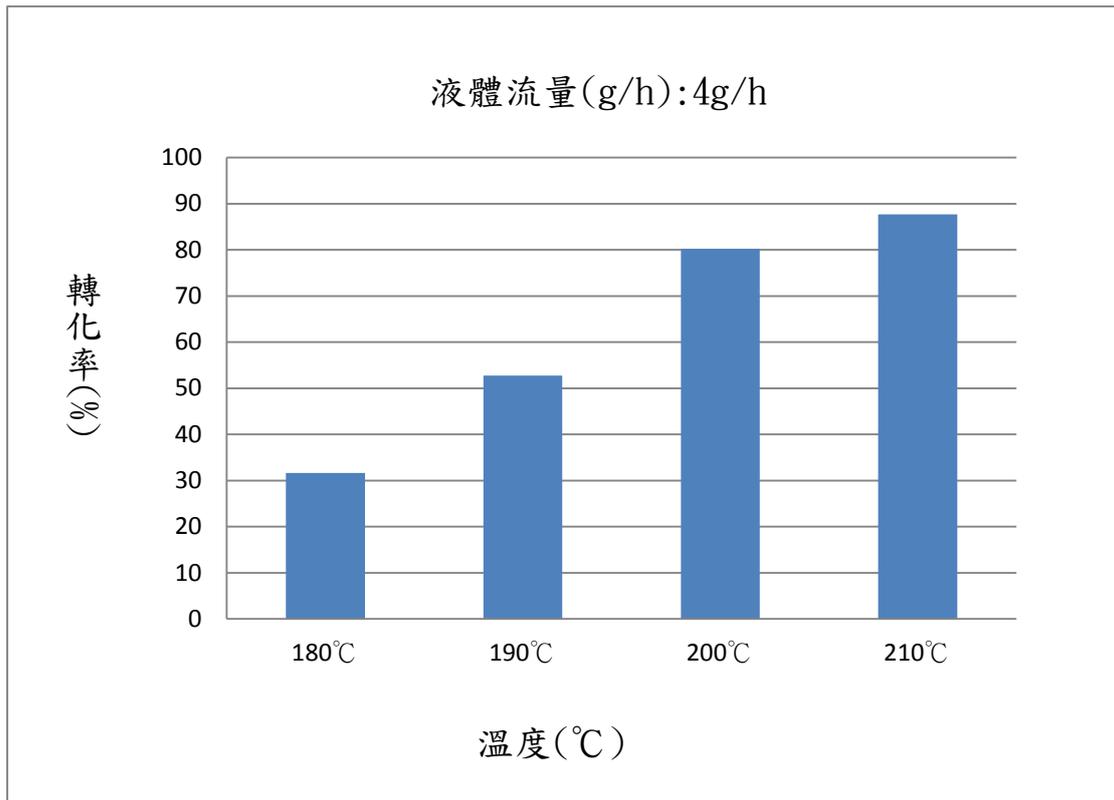


圖 4-27 溫度對轉化率之影響(進料流量為 4(g/h))

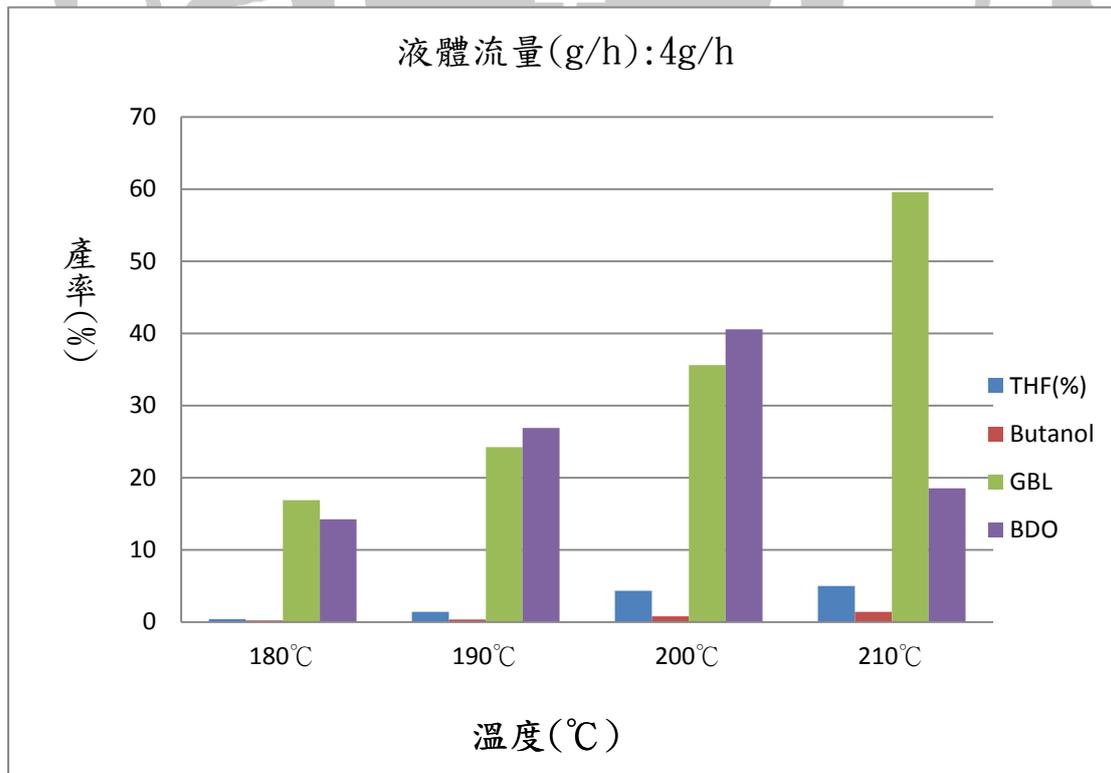


圖 4-28 溫度對產率之影響(進料流量為 4(g/h))

#### 4.4.3 進料流量 6(g/h) 、壓力 400psi

由表4.15與圖4-29之實驗數據可看到在進料流量在6(g/h)下轉化率隨溫度降低而下降，最高轉化率為73.19%。由表4.15及圖4-30可看到GBL產率隨著溫度而升高，而BDO最高產率是在200°C，因此判斷在進料流量在6(g/h)下，產生BDO最佳溫度為200°C，產生GBL最佳溫度為210°C。

表 4.15 溫度對氫解反應之影響(液體流量:6g/h)

溫度 (°C)	轉化率 (%)	選擇率		產率(%)			
		GBL (%)	BDO (%)	THF	GBL	BDO	丁醇
180	26.26	61.56	31.37	1.64	15.68	7.99	0.16
190	42.33	48.12	48.57	1.21	20.38	20.57	0.19
200	63.72	45.27	49.89	2.63	28.81	31.75	0.44
210	73.19	52.16	40.35	4.34	37.80	29.24	1.08

#### 實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

液體流量(g/h):6g

氣體流量：1800ml/min

觸媒重  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ ：20 克

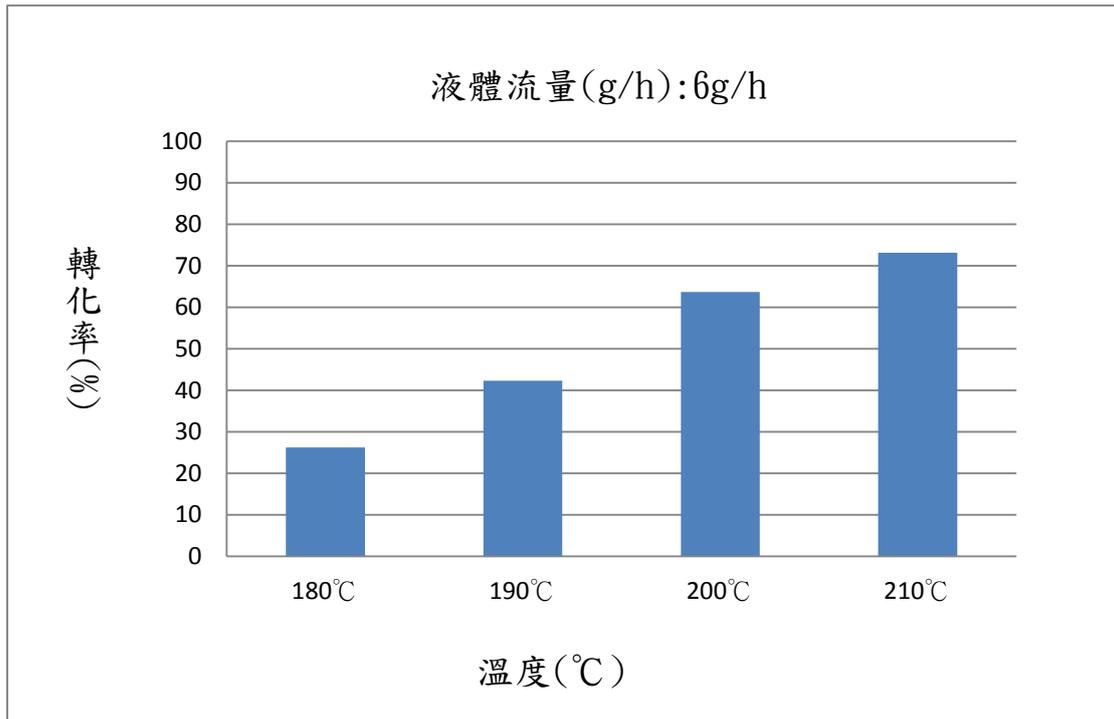


圖 4-29 溫度對轉化率之影響(進料流量為 6(g/h))

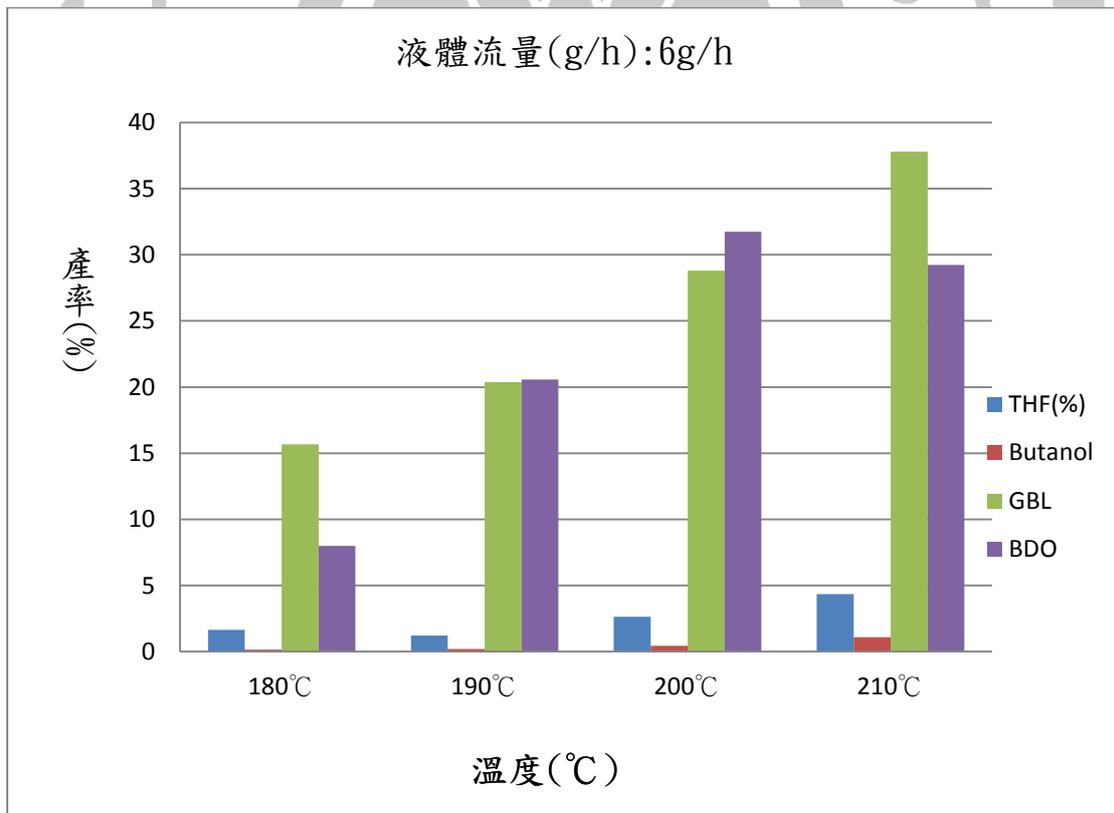


圖 4-30 溫度對產率之影響(進料流量為 6(g/h))

#### 4.4.4 進料流量 8(g/h) 、壓力 400psi

由表4.16與圖4-31之實驗數據可看到在進料流量為8(g/h)下，最高轉化率為48.84%，由表4.16及圖4-32可看到在溫度180~210°C下，GBL產率、選擇率都是最高的，推論在CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒，400psi，進料流量為8(g/h)下，比較容易產生GBL。

表 4.16 溫度對氫解反應之影響(液體流量:8g/h)

溫度 (°C)	轉化率 (%)	GBL	BDO	THF	產率(%)		
		選擇率 (%)	選擇率 (%)		GBL	BDO	丁醇
180	13.46	70.15	27.85	0.12	9.52	3.78	0.15
190	21.49	72.22	24.87	0.47	16.20	5.58	0.18
200	28.55	64.13	32.11	0.65	18.47	9.25	0.43
210	48.84	52.67	39.12	3.53	25.69	19.08	0.47

實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

液體流量(g/h):8g

氣體流量：1800ml/min

觸媒重 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)：20 克

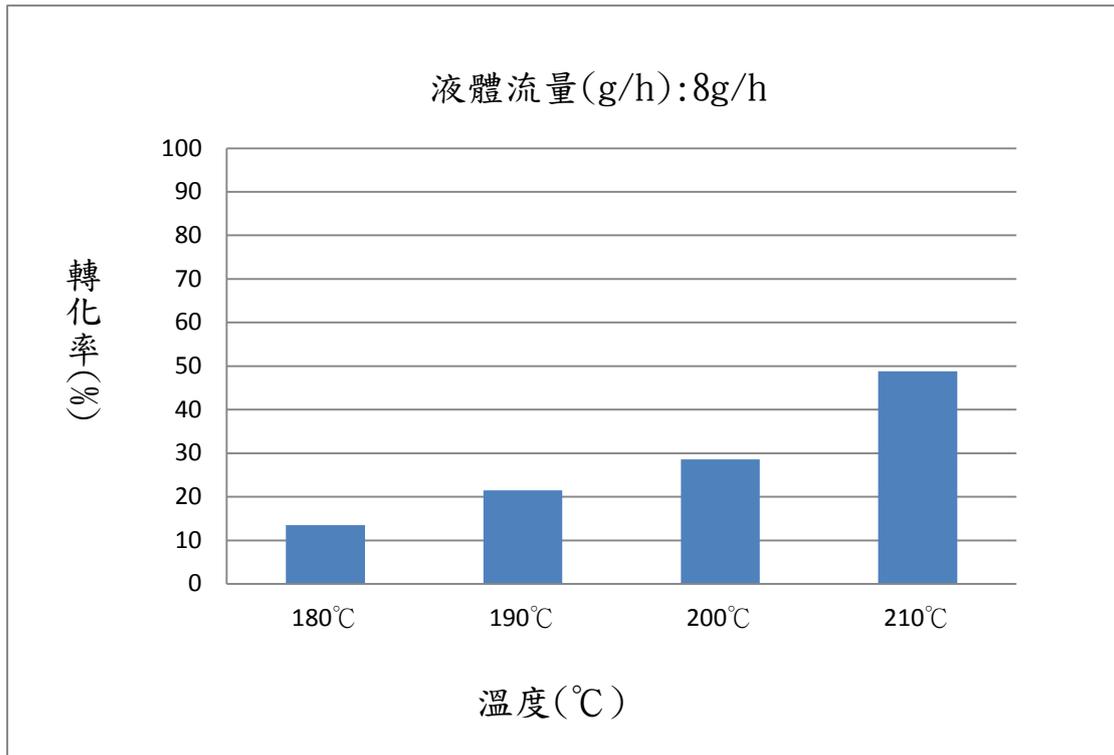


圖 4-31 溫度對轉化率之影響(進料流量為 8(g/h))

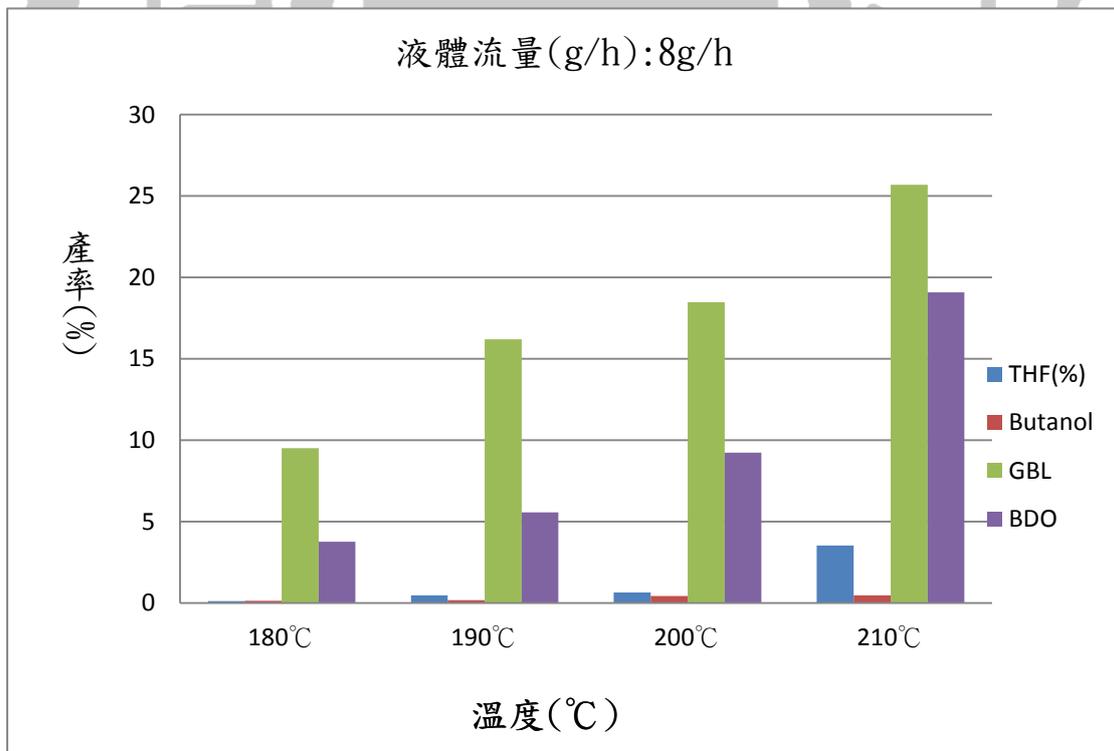


圖 4-32 溫度對產率之影響(進料流量為 8(g/h))

## 4.5 液體流量對琥珀酸二乙酯氫化反應影響(CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(200:1)觸媒)

### 4.5.1 反應溫度為 210°C、壓力 400psi

使用CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-pd(200:1)，固定溫度在210°C，改變液體流量，由表4.17顯示，可看到在210°C下、液體流量2~8(g/h)，GBL產率、選擇率都比BDO產率、選擇率來得高，推論在CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd觸媒，400psi，210°C下，比較容易產生GBL。

表 4.17 進料流量對氫解反應之影響(210°C)

液體流量(g/h)	GBL 選擇率 (%)	BDO 選擇率 (%)	轉化率 (%)	產率(%)			
				THF	GBL	BDO	丁醇
2	41.41	40.63	99.11	11.74	41.70	40.92	6.34
4	64.74	19.24	78.55	8.85	51.27	15.24	3.83
6	72.39	14.04	68.71	7.26	50.17	9.73	2.14
8	70.72	18.24	32.49	3.04	21.94	5.66	0.38

#### 實驗條件

反應時間：9 小時

壓力：400psi

反應溫度：210°C

氣體流量：1800ml/min

觸媒重 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(200:1)：20 克

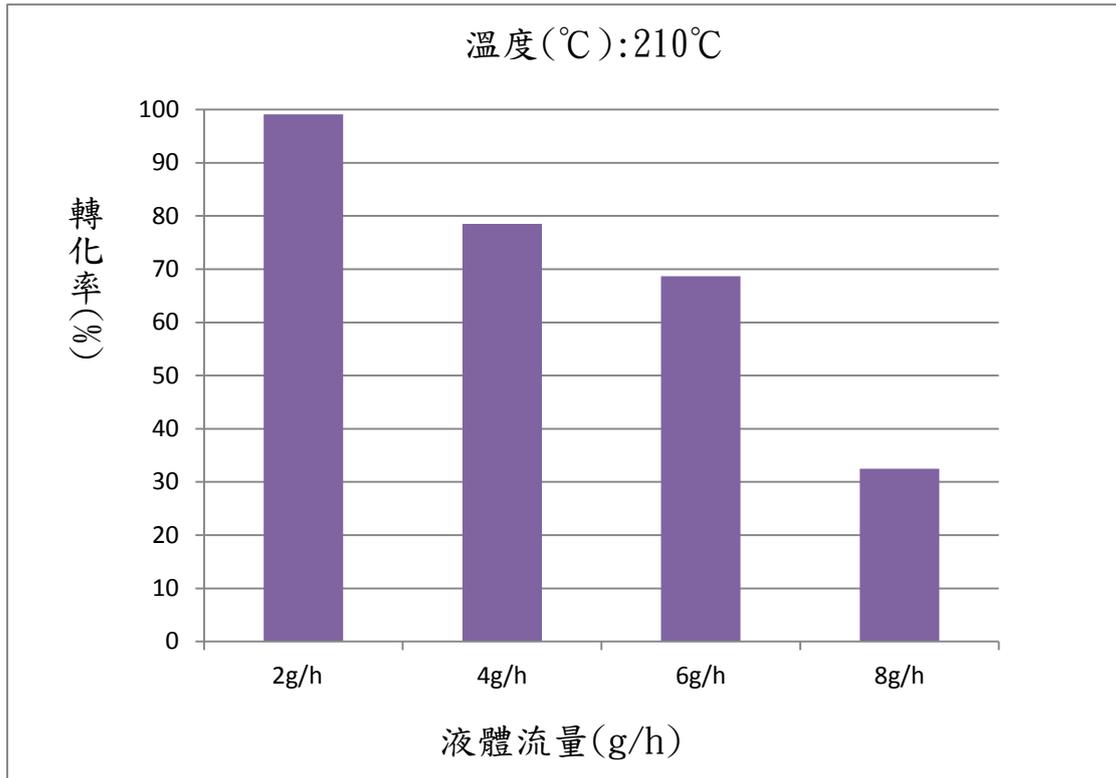


圖 4-33 進料流量對轉化率之影響(210°C)

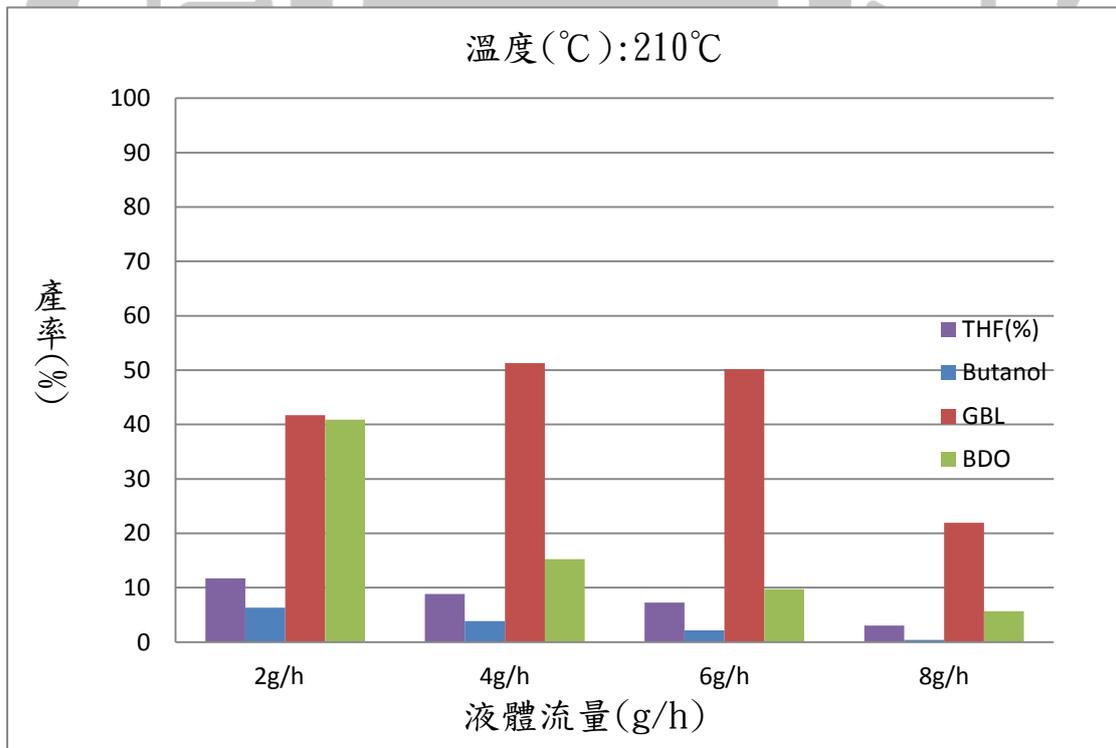


圖 4-34 進料流量對產率之影響(210°C)

## 4.6 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 與 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)轉化率及產率之比較

一般而言，觸媒的選擇會影響反應路徑，進而影響產物選擇率。

本節固定液體流量，觀察在 180°C~210°C 下，不同觸媒對產物選擇率的影響。

### 4.6.1 進料流量 2(g/h)、壓力 400psi

由表 4.18 及圖 4-35 可看到添加 Pd 後，在低溫時可顯著增加轉化率，在高溫時則差異不大，而 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒的 THF、丁醇產率明顯都低於 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 觸媒，而 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒的 BDO 產率、選擇率都高於 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 觸媒，推論由於 Pd 金屬容易吸收 H<sub>2</sub>，導致反應機構容易走向產生 BDO 的路徑。

表 4.18 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 與 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)對氫解反應之影響

溫度 (°C)	觸媒 種類	轉化率 (%)	GBL		BDO		產率(%)	
			選擇率 (%)	選擇率 (%)	THF	GBL	BDO	丁醇
180	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	29.08	53.86	35.23	2.05	13.94	9.12	0.77
180	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd	46.63	41.86	54.77	1.18	20.21	26.44	0.44
190	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	64.89	50.82	32.10	8.53	34.34	21.69	3.01
190	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd	71.28	45.13	49.87	3.03	32.21	35.59	0.53
200	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99.05	27.61	39.91	19.38	26.25	37.94	11.48
200	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd	94.72	43.07	51.32	4.33	41.19	49.08	1.03
210	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99.47	37.73	27.55	21.38	37.87	27.65	13.45
210	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd	95.21	47.61	45.18	5.09	45.27	42.96	1.75

### 實驗條件

反應時間：9 小時

觸媒重：20 克

液體流量：2 g/hr

氣體流量：1800ml/min

壓力：400 psi

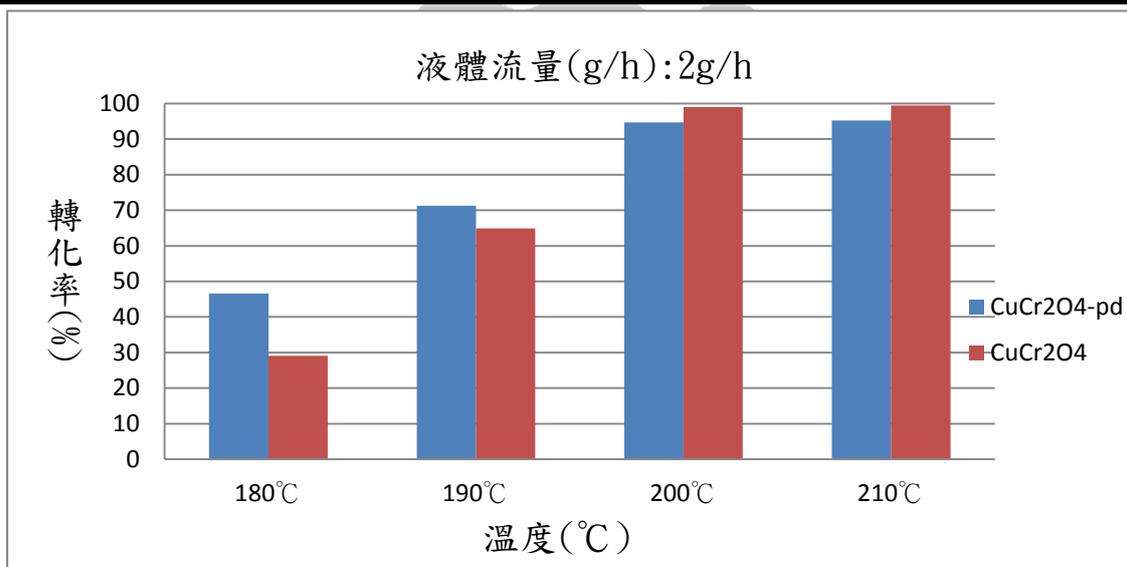


圖 4-35 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 與 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)轉化率比較(進料流量:2(g/h))

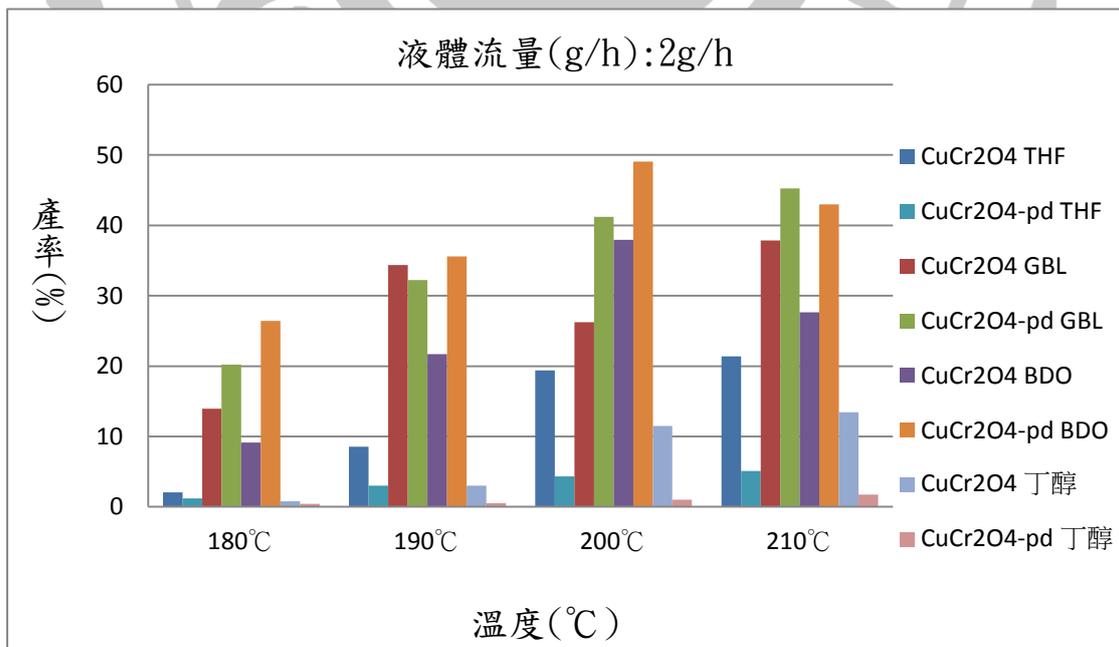


圖 4-36 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 與 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)產率比較(進料流量:2(g/h))

#### 4.6.2 進料流量 4(g/h)、壓力 400psi

由表 4.19 可看到添加 Pd 後，在低溫時可顯著增加轉化率，而 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-pd(100:1)觸媒的 THF、丁醇產率明顯都低於 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>觸媒，而 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-pd(100:1)觸媒的 BDO 產率、選擇率都高於 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>觸媒，如表 4.19 及圖 4-38 示，推論由於 pd 金屬容易吸收 H<sub>2</sub>，導致反應機構容易走向產生 BDO 的路徑，也因此 200°C 以下 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-pd(100:1)觸媒的 GBL 產率、選擇率都低於 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>觸媒，而在 210°C 中，GBL 產率明顯增多，推測 210°C 為產生 GBL 較佳的溫度。

表 4.19 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 與 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)對氫化反應之影響

溫度 (°C)	觸媒 種類	轉化率 (%)	選擇率		產率(%)			丁醇
			GBL (%)	BDO (%)	THF	GBL	BDO	
180	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	19.37	65.80	21.33	2.03	12.74	4.13	0.46
180	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd	31.62	53.24	44.92	0.37	16.88	14.24	0.21
190	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	46.64	60.70	19.80	6.99	27.89	9.1	1.96
190	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd	52.75	45.90	50.87	1.38	24.26	26.89	0.32
200	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80.23	69.29	12.45	10.38	58.01	10.43	4.89
200	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd	82.30	43.50	49.57	4.33	35.63	40.6	0.76
210	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	83.09	36.36	32.02	17.93	30.04	26.45	8.18
210	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd	84.69	67.33	20.95	4.98	59.61	18.55	1.39

## 實驗條件

反應時間：9 小時

觸媒重：20 克

反應物流量：4 g/hr

氣體流量：1800ml/min

壓力：400 psi

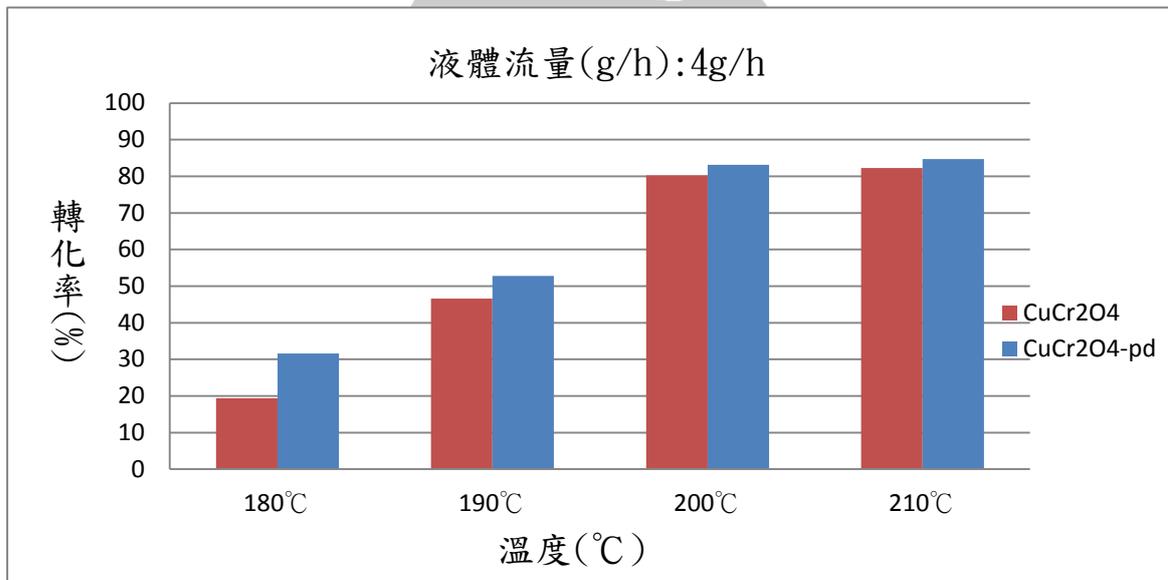


圖 4-37 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 與 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)轉化率比較(進料流量:4(g/h))

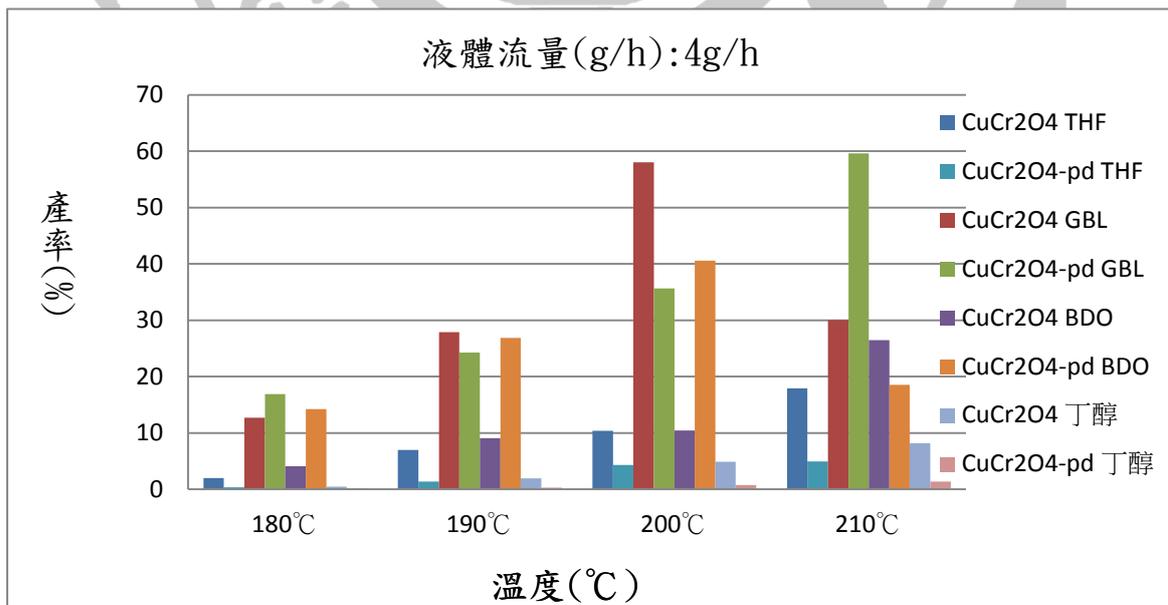


圖 4-38 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 與 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)產率比較(進料流量:4(g/h))

### 4.6.3 進料流量 6(g/h)、壓力 400psi

由表 4.20 可看到  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  觸媒的轉化率都高於  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒的轉化率，而  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  觸媒的 THF、丁醇產率明顯都低於  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒，而  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  觸媒的 BDO 產率、選擇率都高於  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒，如表 4.20 及圖 4-40 所示，推論由於 Pd 金屬容易吸收  $\text{H}_2$ ，導致反應機構容易走向產生 BDO 的路徑，也因此  $200^\circ\text{C}$  以下  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  觸媒的 GBL 產率、選擇率都低於  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒，而在  $210^\circ\text{C}$  中，GBL 產率明顯增多，推測  $210^\circ\text{C}$  為產生 GBL 較佳的溫度。

表 4.20  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  與  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  對氫解反應之影響

溫度 ( $^\circ\text{C}$ )	觸媒 種類	轉化率 (%)	選擇率		產率(%)			
			GBL (%)	BDO (%)	THF	GBL	BDO	丁醇
180	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	10.14	64.71	24.57	0.82	6.53	2.48	0.26
180	$\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}$	31.62	53.24	44.92	0.37	16.88	14.24	0.21
190	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	36.83	68.04	14.84	5.6	25.62	5.59	0.84
190	$\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}$	52.75	45.90	50.87	1.38	24.26	26.89	0.32
200	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	58.02	67.44	17.64	7.11	36.15	9.46	0.88
200	$\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}$	63.72	43.50	49.57	2.63	28.81	31.75	0.44
210	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	71.92	39.44	35.14	13.86	28.38	25.29	4.42
210	$\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}$	73.19	67.33	20.95	4.34	37.8	29.24	1.08

## 實驗條件

反應時間：9 小時

觸媒重：20 克

反應物流量：6 g/hr

氣體流量：1800ml/min

壓力：400 psi

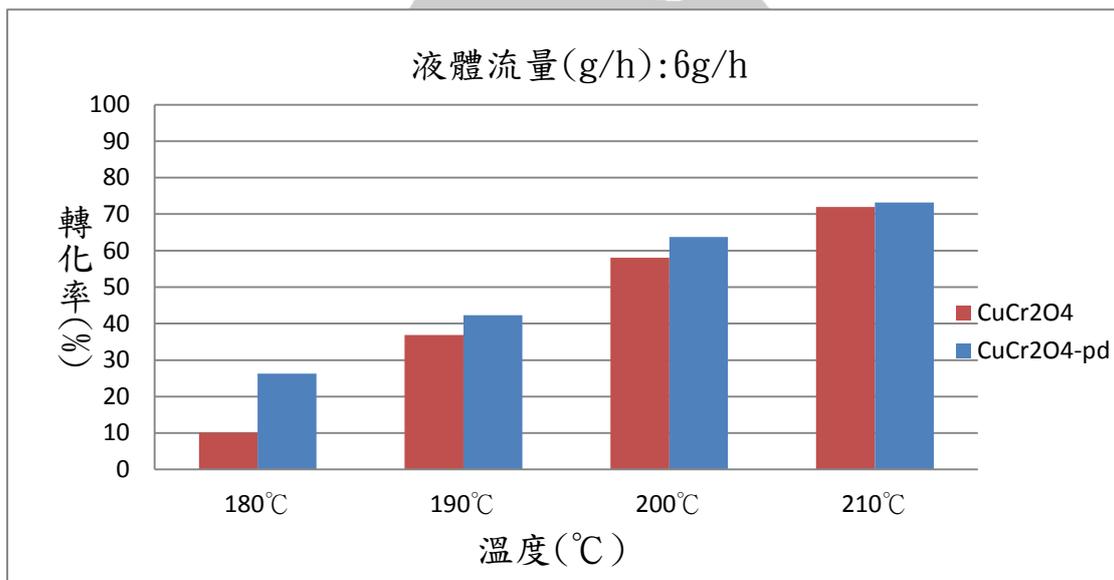


圖 4-39 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 與 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)轉化率比較(進料流量:6(g/h))

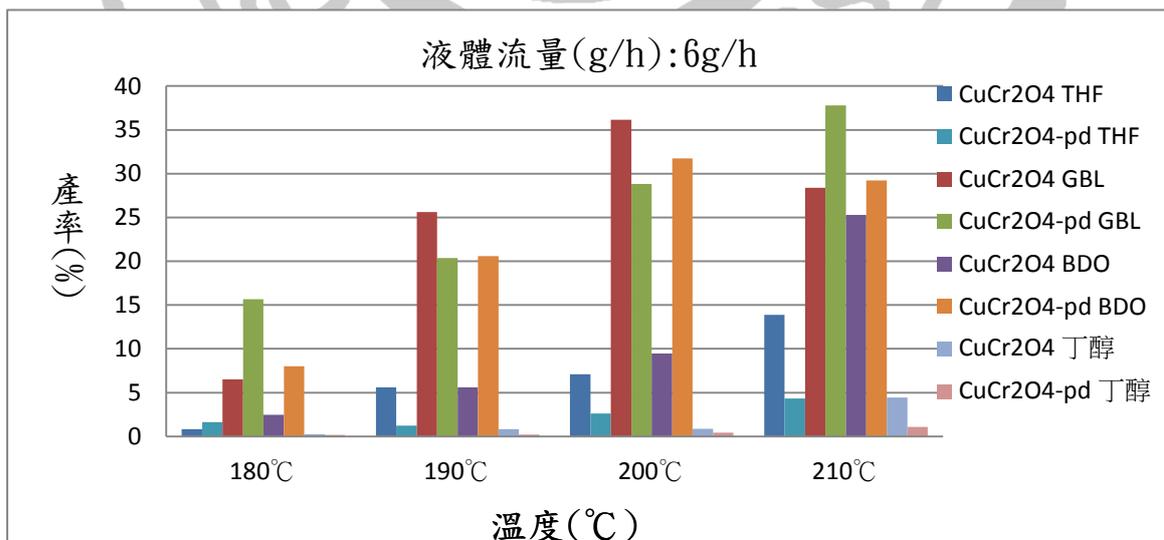


圖 4-40 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 與 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)產率比較(進料流量:6(g/h))

#### 4.6.4 進料流量 8(g/h)、壓力 400psi

在進料流量 8(g/h)下，由表 4.21 及圖 4-41 可知  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  觸媒的轉化率都高於  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒的轉化率，而  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  觸媒的 THF、丁醇產率還是都低於  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒，而  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  觸媒的 BDO 產率、選擇率並沒有比  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒高太多，反而是  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  觸媒的 GBL 產率比  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒還多，如表 4.20 及圖 4-42，推論增加到 8(g/h)時，比較容易產生 GBL。

表 4.21  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  與  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  對氫化反應之影響

溫度 (°C)	觸媒 種類	轉化率 (%)	選擇率		產率(%)			
			GBL (%)	BDO (%)	THF	GBL	BDO	丁醇
180	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	6.55	66.49	25.88	0.33	3.93	1.53	0.12
180	$\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}$	13.46	70.15	27.85	0.12	9.52	3.78	0.15
190	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	15.42	57.62	23.94	2.76	10.01	4.16	0.44
190	$\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}$	21.49	72.22	24.87	0.47	16.2	5.58	0.18
200	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	22.60	60.05	23.56	2.96	13.56	5.32	0.74
200	$\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}$	28.55	64.13	32.11	0.65	18.47	9.25	0.43
210	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	23.06	64.37	15.94	4.35	15.67	3.88	1.44
210	$\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}$	48.84	52.67	39.12	3.53	25.69	19.08	0.47

### 實驗條件

反應時間：9 小時

觸媒重：20 克

反應物流量：8g/hr

氣體流量：1800ml/min

壓力：400 psi

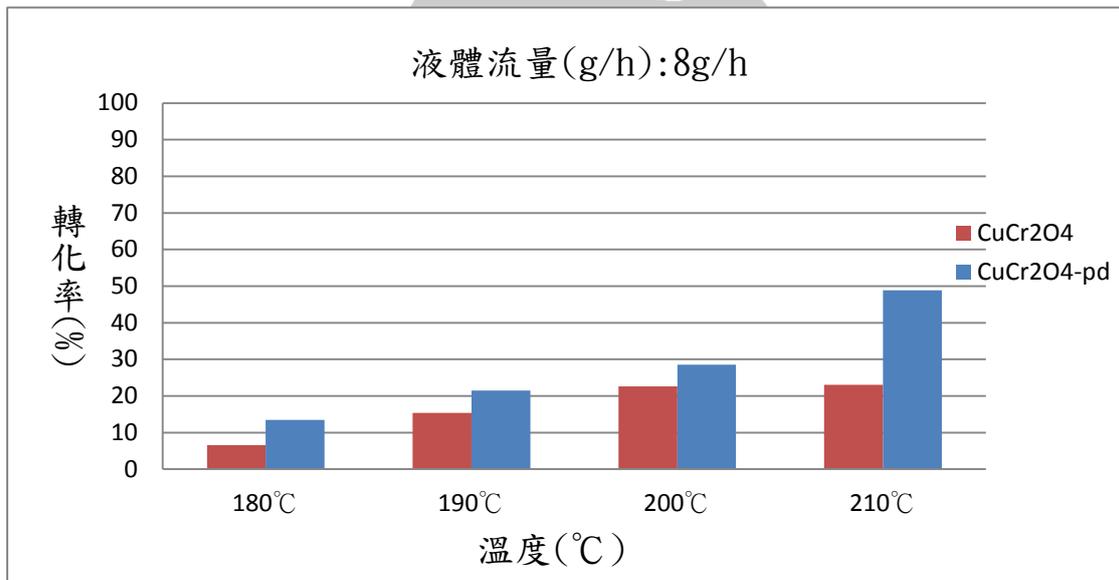


圖 4-41 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 與 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-pd(100:1)轉化率比較(進料流量:8(g/h))

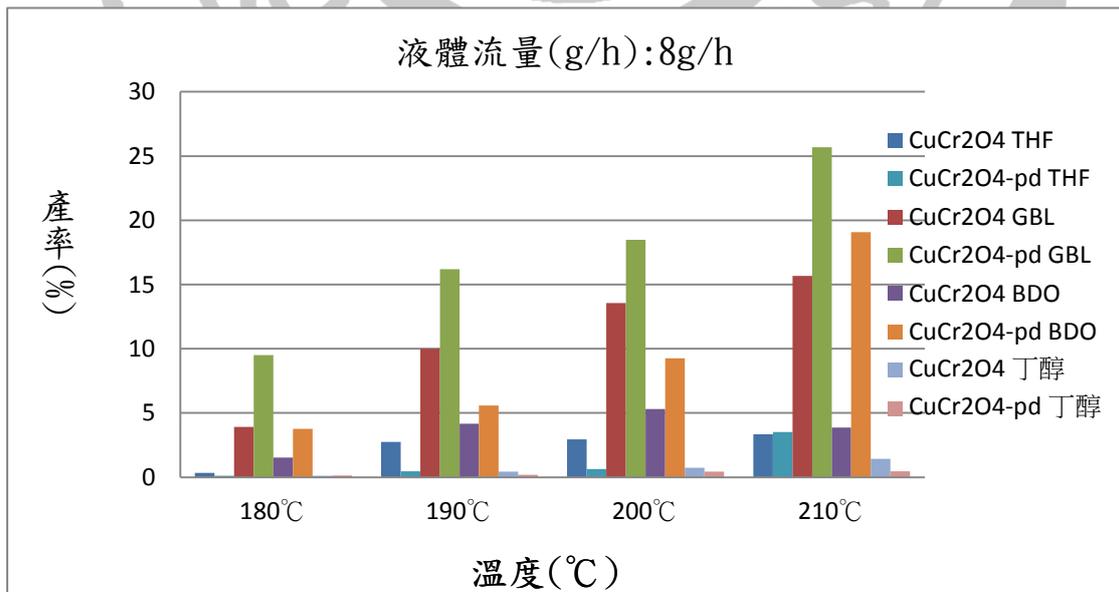


圖 4-42 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 與 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-pd(100:1)產率比較(進料流量:8(g/h))

## 4.7 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 反應級數及活化能

本節主要探討琥珀酸二乙酯氫化反應之動力學，以實驗數據結合理論公式，以期能取得反應之級數、反應速率常數以及活化能，作為更深入研究之基礎。

### 4.7.1 反應級數分析

本節將以 Rate law 之公式，利用假設其反應為 0 級、1 級或 2 級反應，在使用積分法作圖判斷其反應之級數，進而得到反應速率常數，以 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-pd(100:1) 為觸媒的琥珀酸二乙酯氫解反應當作例子，結果如圖 4-41~圖 4-46，可看出琥珀酸二乙酯氫化反應之反應級數應假設為一級較為合理。

固定床反應器其反應設計方程式可寫成如下：
$$r_{DES} = \frac{dF_{DES}}{dW} = \frac{V_0 dC_{DES}}{dW}$$

反應速率可表示為：
$$r_{DES} = k C_{H_2}^n C_{DES}^\alpha$$

在實驗中氫氣為過量，反應器中氫氣濃度約為固定，故反應速率式中  $C_{H_2}$  為常數，可將  $C_{H_2}^n$  併入反應常數  $k$  中，因此反應速率式可以改寫為：
$$r_{DES} = k_i C_{DES}^\alpha$$
，其中  $k_i = k_{DES} \times C_{H_2}^n$

合併設計方程式與反應速率式：
$$r_{DES} = \frac{dC_{DES}}{dw} = k_i C_{DES}^\alpha$$

兩式合併：
$$\frac{V_0 dC_{DES}}{dW} = k_i C_{DES}^\alpha ; C_{DES} = C_{DES0} \cdot (1 - X_{DES})$$

得最後設計方程式：
$$\frac{dX_{DES}}{(1 - X_{DES})^\alpha} = C_{DES0}^{\alpha-1} \frac{k_i}{V_0} dW \dots\dots(1)$$

### 4.7.2 假設 $\alpha=0$ (零級反應)

琥珀酸二乙酯氫化反應速率式若假設  $\alpha=0$ (零級反應)

$$\text{代入(1)式} \Rightarrow X_{DES} = k \frac{W}{C_{DES0} \cdot V_0} \dots \dots (2)$$

得到(2)式後，可知以  $X_{DES}$  vs.  $\frac{W}{V_0}$  做圖，結果如下圖 4-43 與圖 4-44。

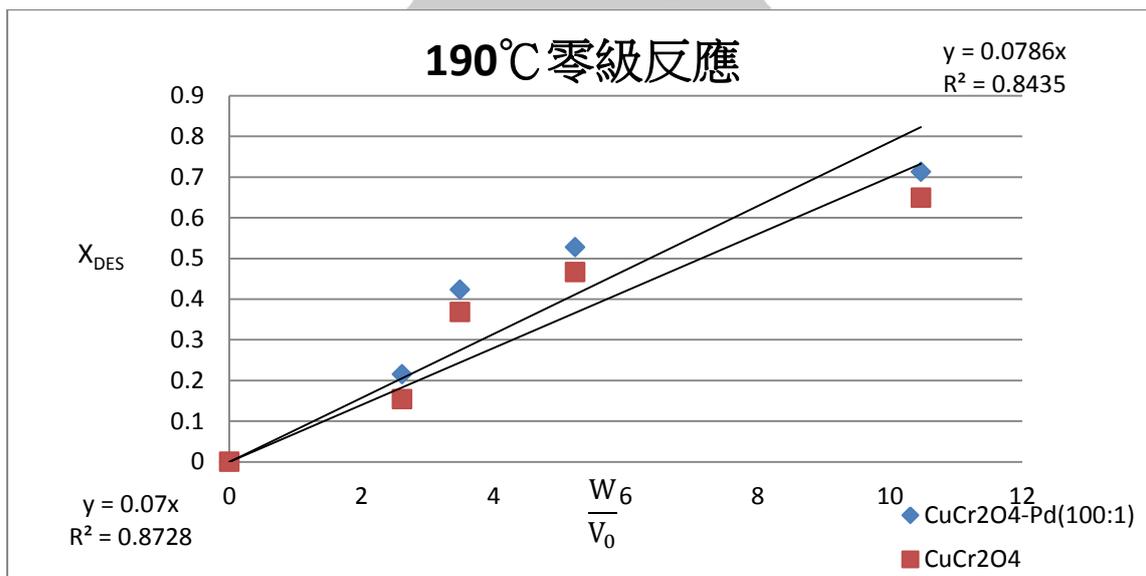


圖 4-43 190°C 琥珀酸二乙酯氫解假設 0 級反應數據圖

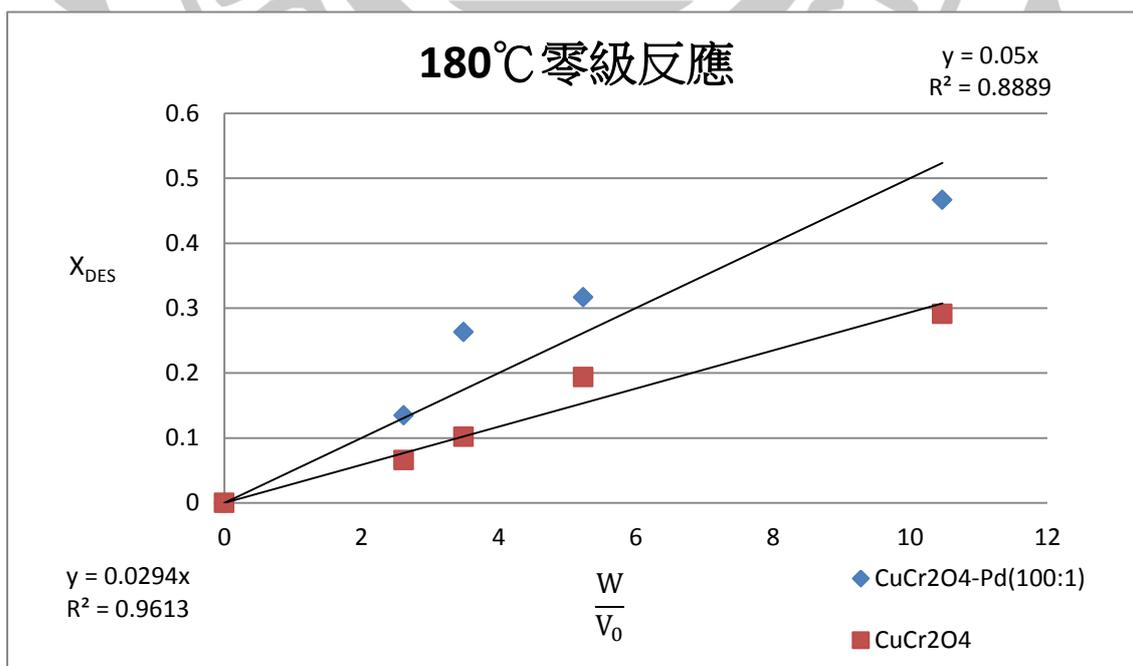


圖 4-44 180°C 琥珀酸二乙酯氫解假設 0 級反應數據圖

### 4.7.3 假設 $\alpha=1$ (一級反應)

若假設  $\alpha=1$  (一級反應)，代入(1)式

$$\Rightarrow -\ln\left(\frac{C_{DES}}{C_{DES0}}\right) = k \frac{W}{V_0}; \text{ 又 } C_{DES} = C_{DES0}(1 - X_{DES})$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{1}{1 - X_{DES}}\right) = k \frac{W}{V_0} \dots\dots(3)$$

得到(3)式後，可知以  $\ln\left(\frac{1}{1 - X_{DES}}\right)$  vs.  $\frac{W}{V_0}$  做圖，結果如圖 4-45 與圖 4-46

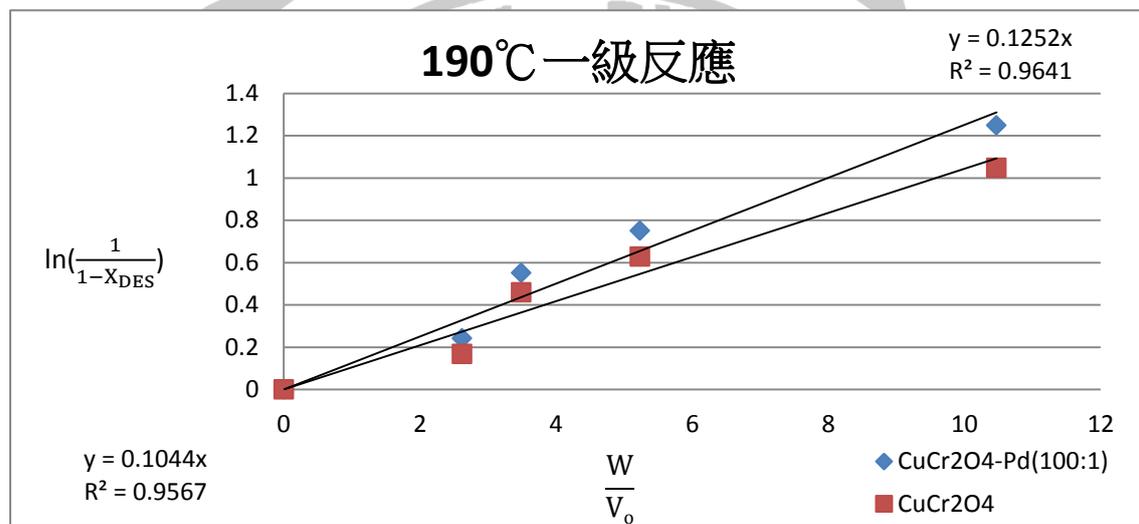


圖 4-45 190°C 琥珀酸二乙酯氫解假設 1 級反應數據圖

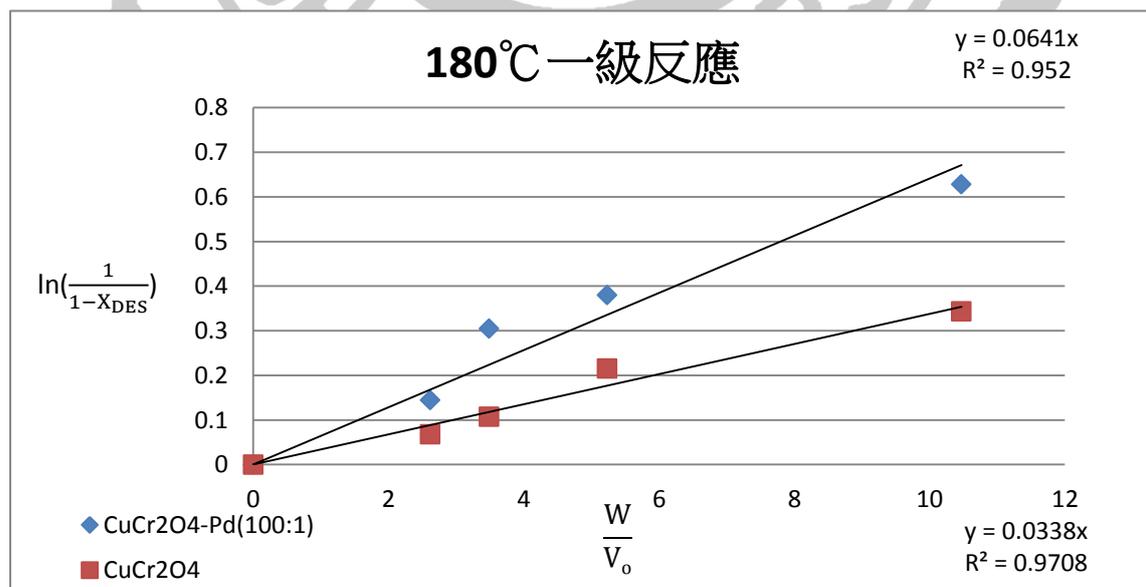


圖 4-46 180°C 琥珀酸二乙酯氫解假設 1 級反應數據圖

#### 4.7.4 假設 $\alpha=2$ (二級反應)

若假設  $\alpha=2$ (二級反應)

$$\Rightarrow \frac{X}{1-X_{DES}} = C_{DES0} \cdot K \cdot \left(\frac{W}{V_0}\right) \dots\dots(4)$$

得到(4)式後，可知以  $\frac{X}{1-X_{DES}}$  vs.  $\frac{W}{V_0}$  做圖，結果如圖 4-47 與圖 4-48。

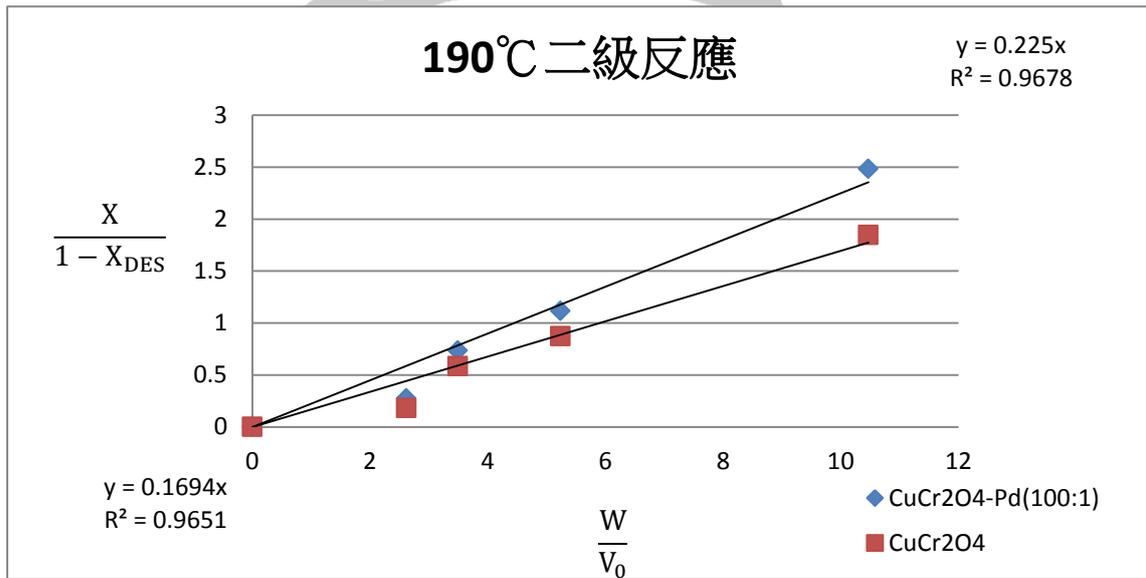


圖 4-47 190°C 琥珀酸二乙酯氫解假設 2 級反應數據圖

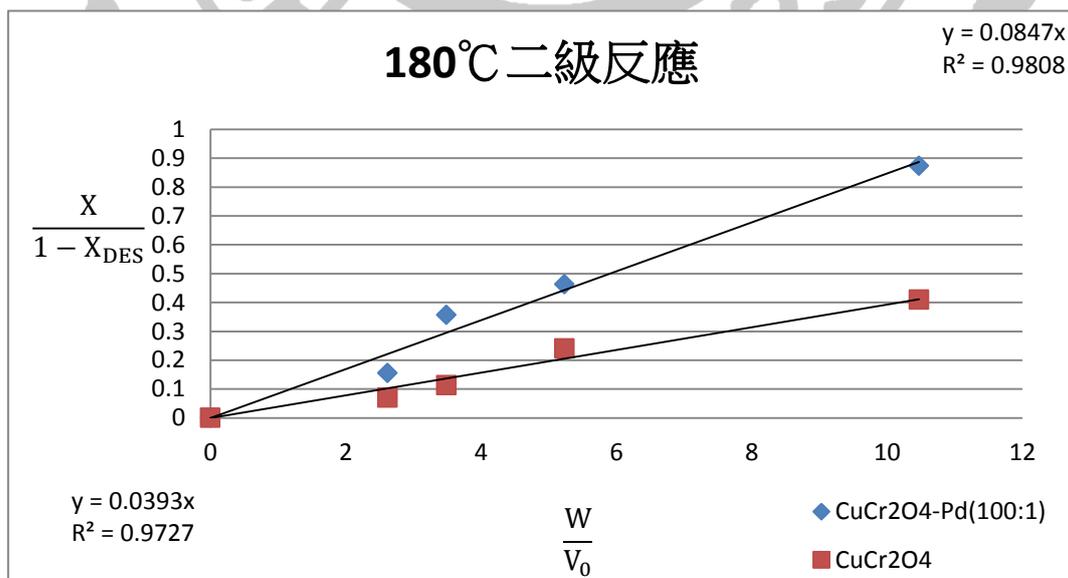


圖 4-48 180°C 琥珀酸二乙酯氫解假設 2 級反應數據圖

#### 4.7.5 活化能分析(一級反應)

在不同溫度下，可得到各溫度之反應速率常數，而反應速率常數又可以由阿瑞尼斯方程式 Arrhenius equation 方程式(5)定義，再將此方程式做整理得到公式(6)，因此可藉由改變實驗之反應溫度，以計算不同溫度的反應速率常數，如表 4.22 及表 4.23 所示，即可得琥珀酸二乙酯氫化反應所需活化能。由圖 4-49 及圖 4-50 得到斜率  $-\frac{E_a}{R}$ ，由圖 4-49 此斜率推算出(CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd)活化能  $E_a=15416.65$  (J/mole)。由圖 4-50 此斜率推算出(CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)活化能  $E_a=18096.25$  (J/mole)。

$$k = A e^{(-E_a/RT)} \dots\dots(5)$$

$$\Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \dots\dots(6)$$

$$\ln\left(\frac{1}{1-X_{DES}}\right) = k \frac{W}{V_0} \dots\dots(\text{一級反應})$$

由圖 4-49 得知斜率為  $-1854.3 = -\frac{E_a}{R}(\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1))$

故  $E_a = 1854.3(\text{K}) * 8.314(\text{J/mole} \cdot \text{K}) = 15416.65(\text{J/mole})$

由圖 4-50 得知斜率為  $-2176.6 = -\frac{E_a}{R}(\text{CuCr}_2\text{O}_4)$

故  $E_a = 2176.6(\text{K}) * 8.314(\text{J/mole} \cdot \text{K}) = 18096.25(\text{J/mole})$

其中  $k$ ：速率常數                       $A$ ：frequency factor

$E_a$ ：活化能(J/mole)     $T$ ：絕對溫度(K)

$R$ ：gas constant =8.314(J/mole · K)

表 4.22 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒

DES 氫化反應液體流量 8(g/h)計算反應活化能之數據表

溫度(°C)	X <sub>DES</sub>	K	lnK
210°C	0.4884	0.256051	-1.36238
200°C	0.2855	0.128433	-2.05235
190°C	0.2149	0.092433	-2.38127
180°C	0.1346	0.05523	-2.89626

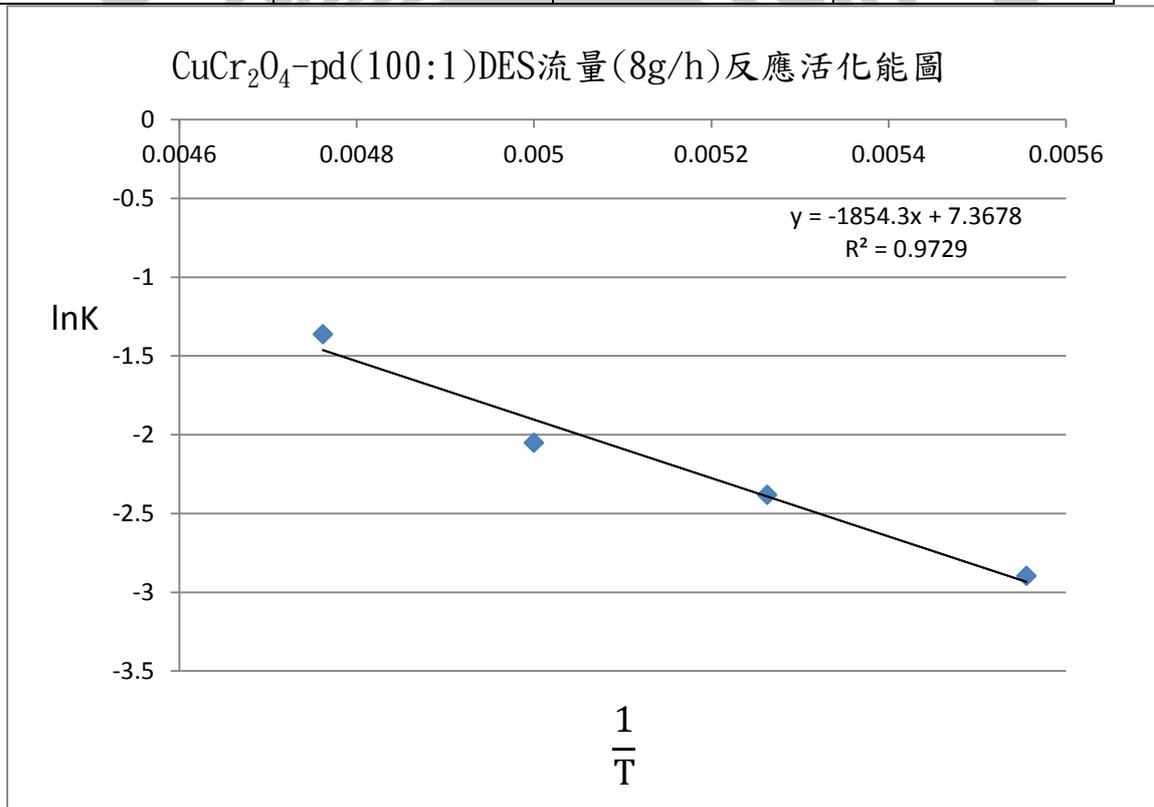


圖 4-49 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)DES 流量(8g/h)反應活化能圖

表 4.23 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 觸媒

DES 氫化反應液體流量 8(g/h)計算反應活化能之數據表

溫度(°C)	X <sub>DES</sub>	K	lnK
210°C	0.2306	0.100151	-2.30108
200°C	0.226	0.097873	-2.32408
190°C	0.1542	0.063982	-2.74916
180°C	0.0655	0.025881	-3.65424

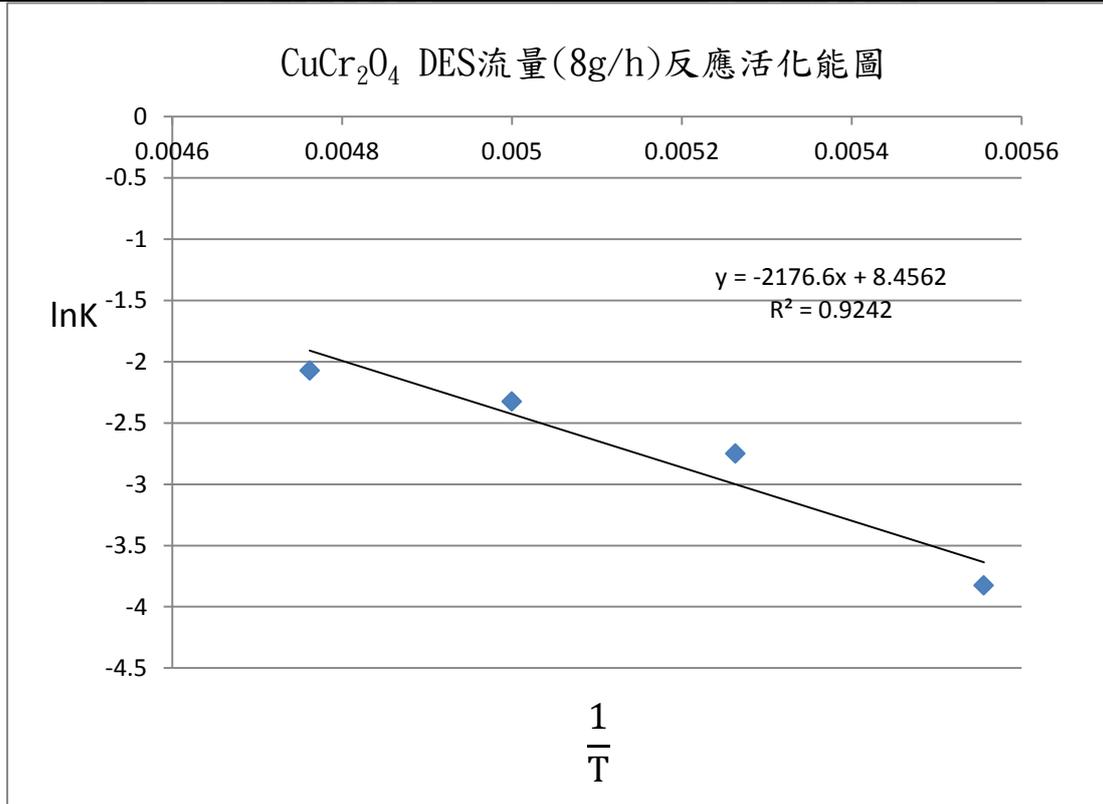


圖 4-50 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> DES 流量(8g/h)反應活化能圖

## 4.8 酸量計算

觸媒之總酸量分析，是用正丁基胺的吸附量來表示，經由 TGA 分析後，計算升溫至 800°C，所損失的正丁基胺重量，換算成每公克觸媒之吸收正丁基胺的毫莫爾數。

### 4.8.1 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 觸媒反應前之總酸量分析

將反應後的 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 觸媒在烘箱(100°C)烘乾 12 小時，再將烘乾後 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 觸媒與正丁基胺的飽和蒸汽接觸 48 小時進行吸附，之後進行 TGA 分析，分析結果如圖 4-51 所示，並分析數據算出總酸量。

#### (一) CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 熱重分析儀(TGA)分析結果

圖 4-51 為反應前 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 觸媒吸附正丁胺後，顯示出觸媒約吸附 10.38% 的正丁胺，經由數據處理得知吸附了 2.7467 (mg) 正丁胺。

Size: 26.2820 mg

TGA

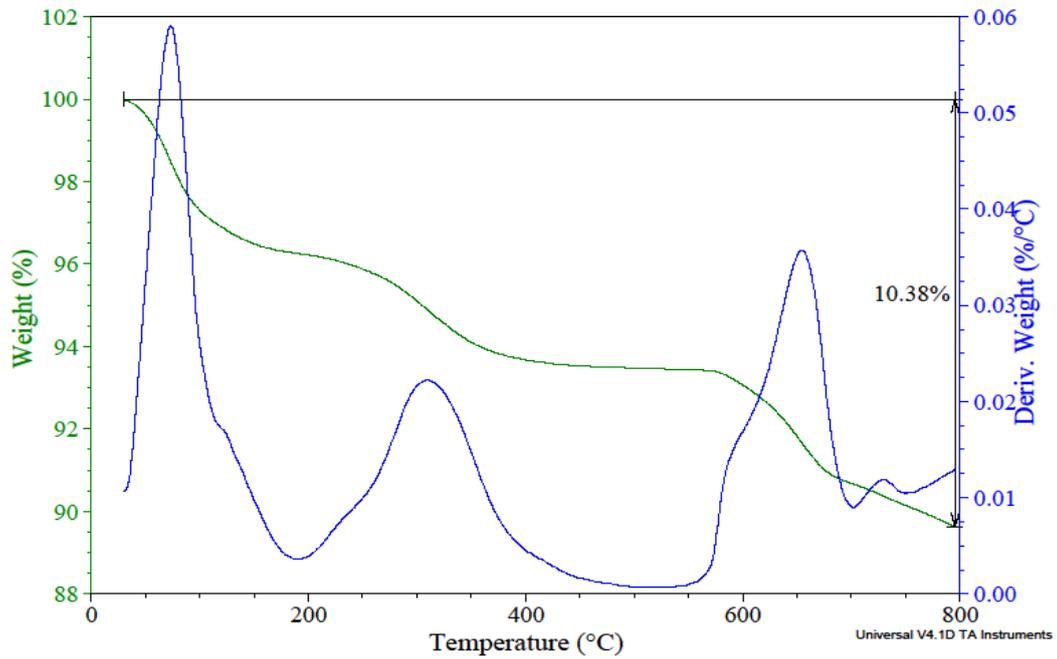


圖 4-51 反應前  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒吸附正丁胺後 TGA 圖

正丁胺吸附量:

吸附後的  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒(26.4620mg)\*0.1038 (損失量) =2.7467 (mg)

正丁胺吸附 mmole: 2.7467 mg/73.14(mg/mmole)= 0.0378mmole

觸媒重量: TGA 的觸媒重(26.4620mg)\*0.8962 =23.715mg

總酸量:  $0.0378\text{mmole}/23.715\text{mg}=1.6*10^{-3}$  (mmole/mg)



圖 4-52 反應後  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒



圖 4-53 反應後  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒吸附正丁胺後

## 4.8.2 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒反應前之總酸量分析

將反應後的 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒在烘箱(100°C)烘乾 12 小時，再將烘乾後 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd (100:1)與正丁基胺的飽和蒸汽接觸 48 小時進行吸附，之後進行 TGA 分析，分析結果如圖 4-54 所示，分析數據算出總酸量。

### (二) CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)熱重分析儀(TGA)分析結果

圖 4-54 為反應前 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒吸附正丁胺後，顯示出觸媒約吸附 7.462%的正丁胺，經由數據處理得知吸附了 1.1861 (mg)正丁胺。

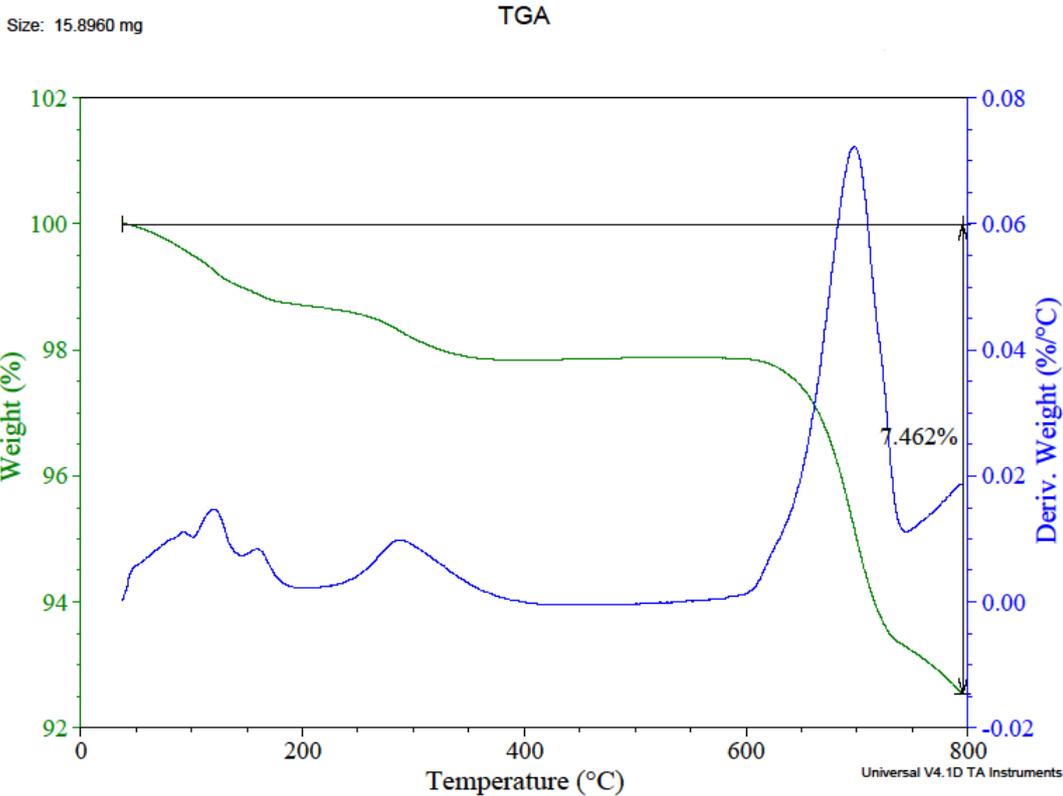


圖 4-54 反應前  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  觸媒吸附正丁胺後 TGA 圖

正丁胺吸附量:

吸附後的  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  觸媒  $(15.8960\text{mg}) \times 0.07462$  (損失量)  
 $= 1.1861\text{mg}$

正丁胺吸附 mmole:  $1.1861\text{mg} / 73.14(\text{mg}/\text{mmole}) = 0.01622\text{mmole}$

觸媒重量: TGA 的觸媒重  $(15.8960\text{mg}) \times 0.92538 = 14.71\text{mg}$

總酸量:  $0.01622\text{mmole} / 14.71\text{mg} = 1.1 \times 10^{-3} (\text{mmole}/\text{mg})$

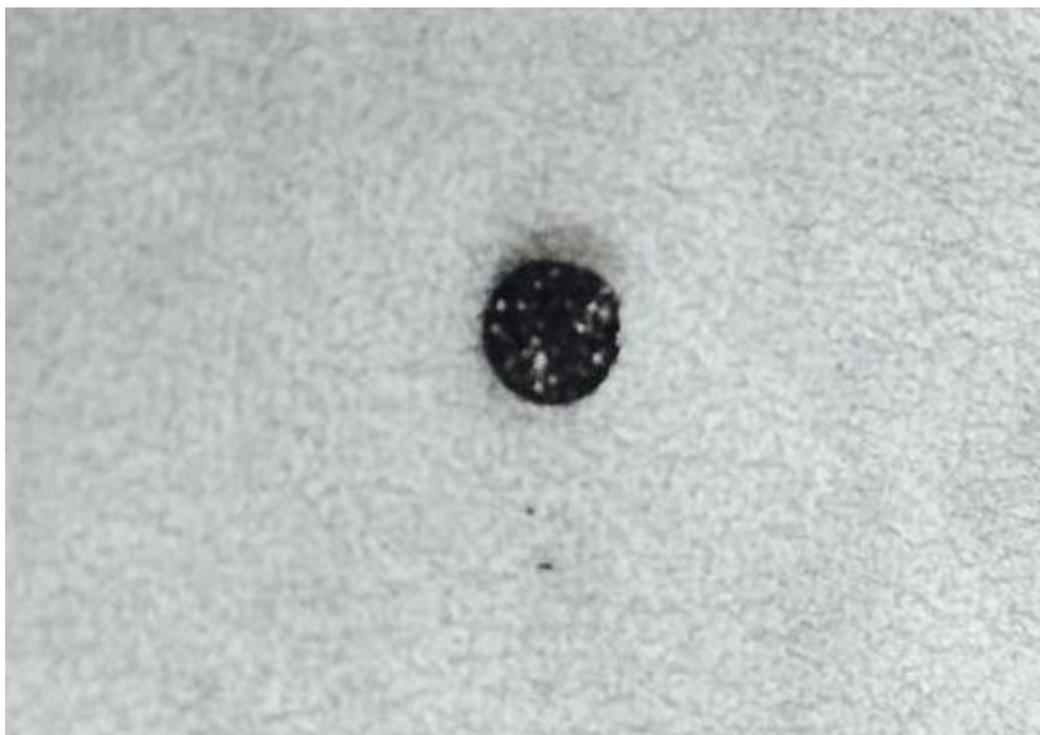


圖 4-55 反應後  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  觸媒



圖 4-56 反應後的  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  觸媒吸附正丁胺後

## 4.9 觸媒分析

本節利用下列儀器分析CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>觸媒、CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒之組成、表面積大小與其他特性。

- (A) BET表面積與孔洞分析      (B)EDS (X能量散譜儀)分析  
(C) 程溫還原(TPR)之分析      (D) X射線粉末繞射儀(XRD)  
(E) FE-SEM (場發式電子顯微鏡)分析  
(F)感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)之分析

### 4.9.1 BET 表面積與孔洞分析

利用BET表面積與孔洞分析儀分析反應前的CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、反應前的CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒顆粒，表面積分析結果如表4.24所示，可能是含浸Pd的緣故，CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)的孔洞比CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的孔洞來得小。

表 4.24 銅鉻觸媒 BET 數據

觸媒種類	Surface area(m <sup>2</sup> /g)	Pore size (Å)
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.2635	292.3158
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd(100:1)	12.0716	227.2747

## 4.9.2 EDS (X 能量散譜儀)分析結果

EDS是利用電子撞擊樣品後所釋放出之X射線，配合元素之分佈圖譜，做樣品表面所含元素之定性和定量分析，本數據是利用臺北科技大學貴重儀器中心之HITACHI SU8000所掛載之EDS分析而得。

表4.25為反應前的銅鉻觸媒之組成，圖4-57為反應前銅鉻觸媒之EDS分析結果。表4.26為反應前的CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒之組成，圖4-58為反應CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒之EDS分析結果，表4.27為反應前的CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(200:1)觸媒之組成，圖4-59為反應CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(200:1)觸媒之EDS分析結果。

表 4.25 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>之觸媒組成

元素	重量比(%)	原子比(%)
O	25.00	54.65
Cr	33.35	22.43
Cu	41.65	22.92

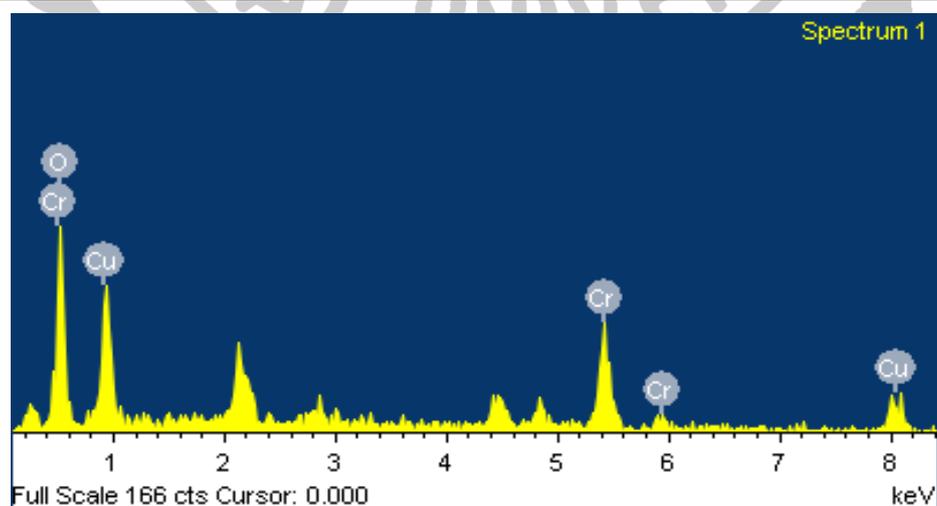


圖 4-57 反應前 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>觸媒之 EDS 圖

表 4.26 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)之觸媒組成

元素	重量比(%)	原子比(%)
O	21.34	50.52
Cr	35.58	25.92
Cu	34.25	20.42
Pd	8.84	3.15

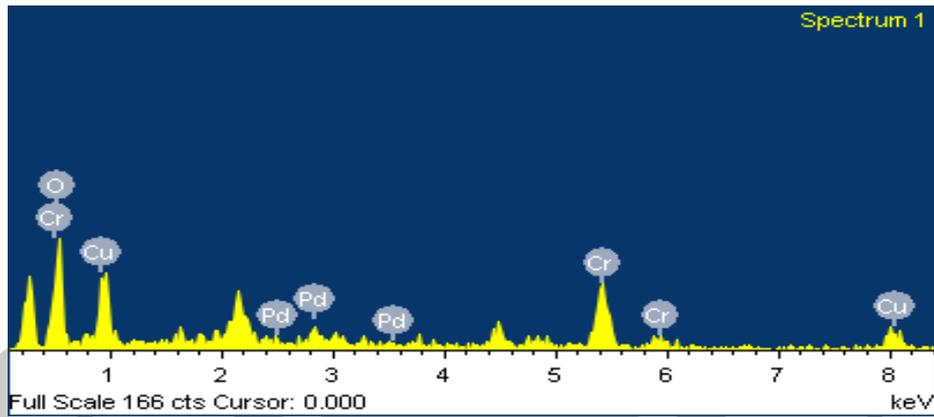


圖 4-58 反應前 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒之 EDS 分析圖

表 4.27 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)之觸媒組成

元素	重量比(%)	原子比(%)
O	27.29	58.50
Cr	31.48	20.76
Cu	34.27	18.49
Pd	6.97	2.25

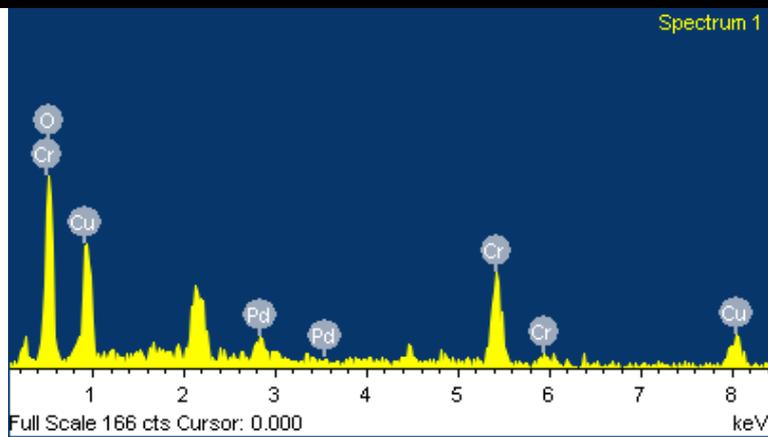


圖 4-59 反應前 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒之 EDS 分析圖

### 4.9.3 程溫還原(TPR)之分析

在製作觸媒的過程中，以空氣在溫度 500°C 下，煅燒 3 小時 55 分，以去除雜質，此步驟會使金屬氧化，形成金屬氧化物，空氣煅燒後的觸媒在程溫還原的反應中，從圖 4-60 可發現  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒約從 200 °C 開始還原，400 °C 為還原溫度最高峰，圖 4-60 與圖 4-61 相比 Peak 比較平坦，應是觸媒量太多所造成。

圖 4-61 顯示  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}$  (100:1) 有三個還原峰，一個在 150 °C，一個在 220 °C，另外一個在 325 °C 左右，推測可能造成的原因是，較容易被還原的 PdO 先被還原成金屬 Pd，加強了對氫的吸附力，改變了 CuO 的還原特性。

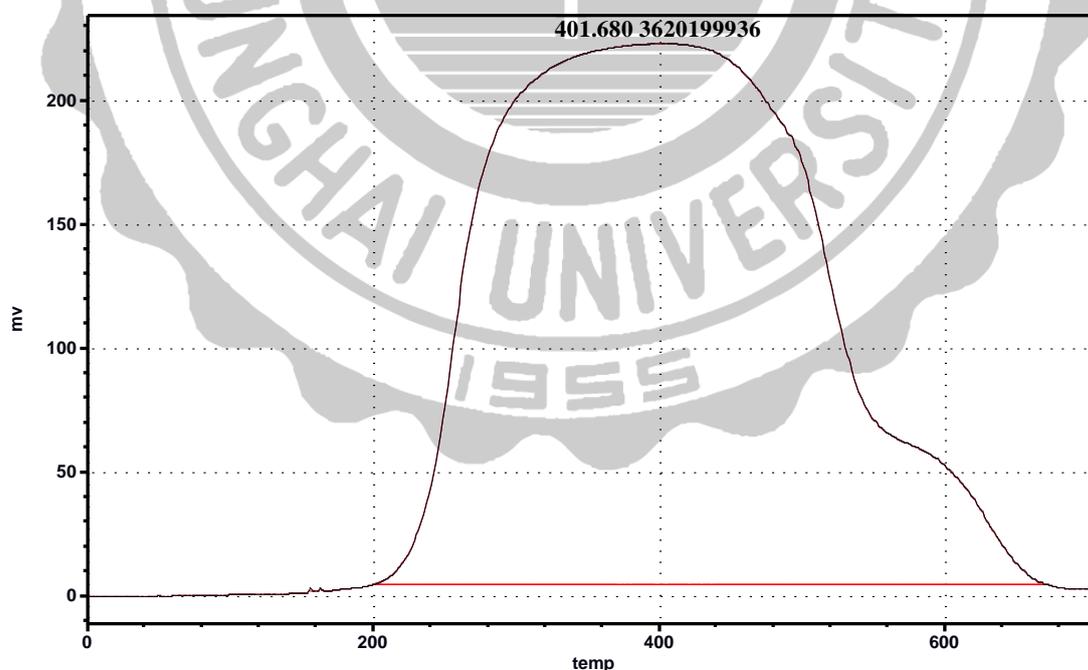


圖 4-60  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  之 TPR 圖譜

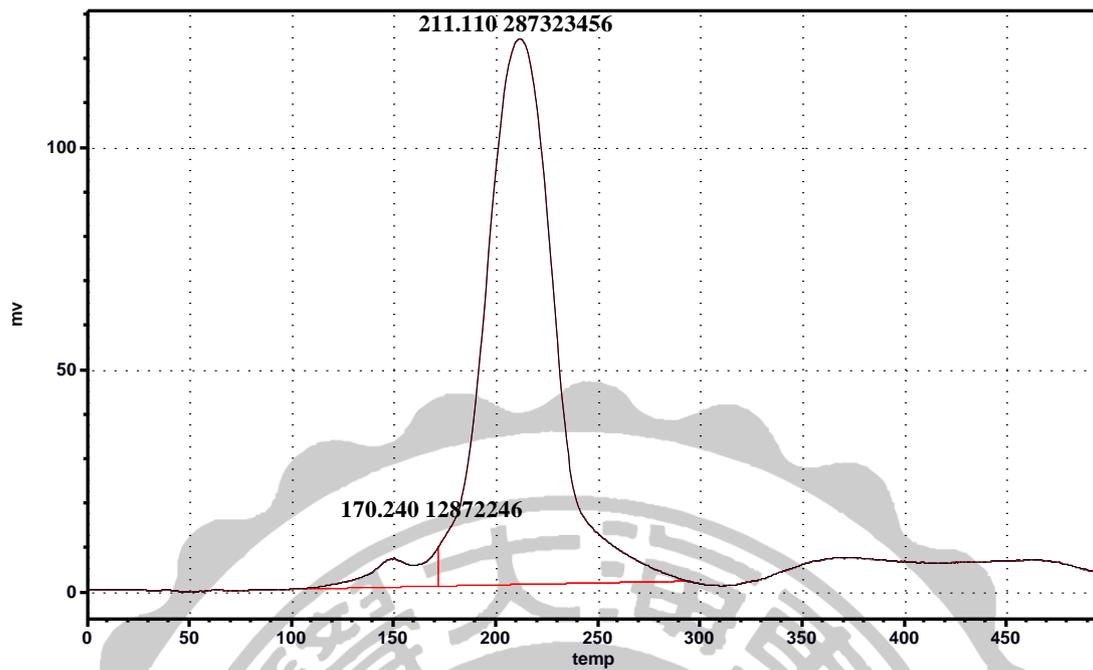


圖 4-61 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)之 TPR 圖譜

#### 4.9.4 X 射線粉末繞射儀

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

圖4-62為 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 觸媒還原前與反應後的XRD分析比較，還原前的CuO繞射峰位置出現在 $2\theta=36.5^\circ$ ，代表這些CuO還沒氫化還原，以氧化態CuO形式存在，而反應後有Cu繞射峰位置出現 $2\theta=34^\circ、44.06^\circ$ 。

$\text{CuCrO}_4$  XRD圖譜

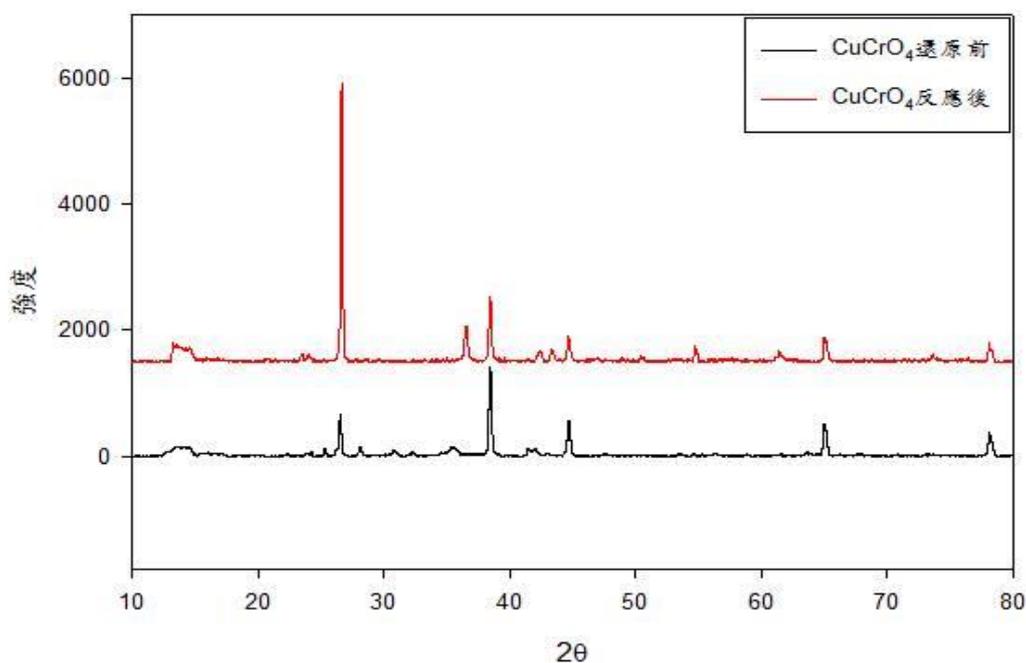


圖 4-62  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒反應前後之 XRD 圖

圖4-63為CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒還原前與反應後的XRD分析比較，未氫化的觸媒，鈀以氧化態PdO形式存在，只有還原前PdO繞射峰位置出現在2θ=33°、42°、53°、57°，而反應後有Pd繞射峰位置出現在2θ=46°、68°，有Cu繞射峰位置出現2θ=44.06°、74°。

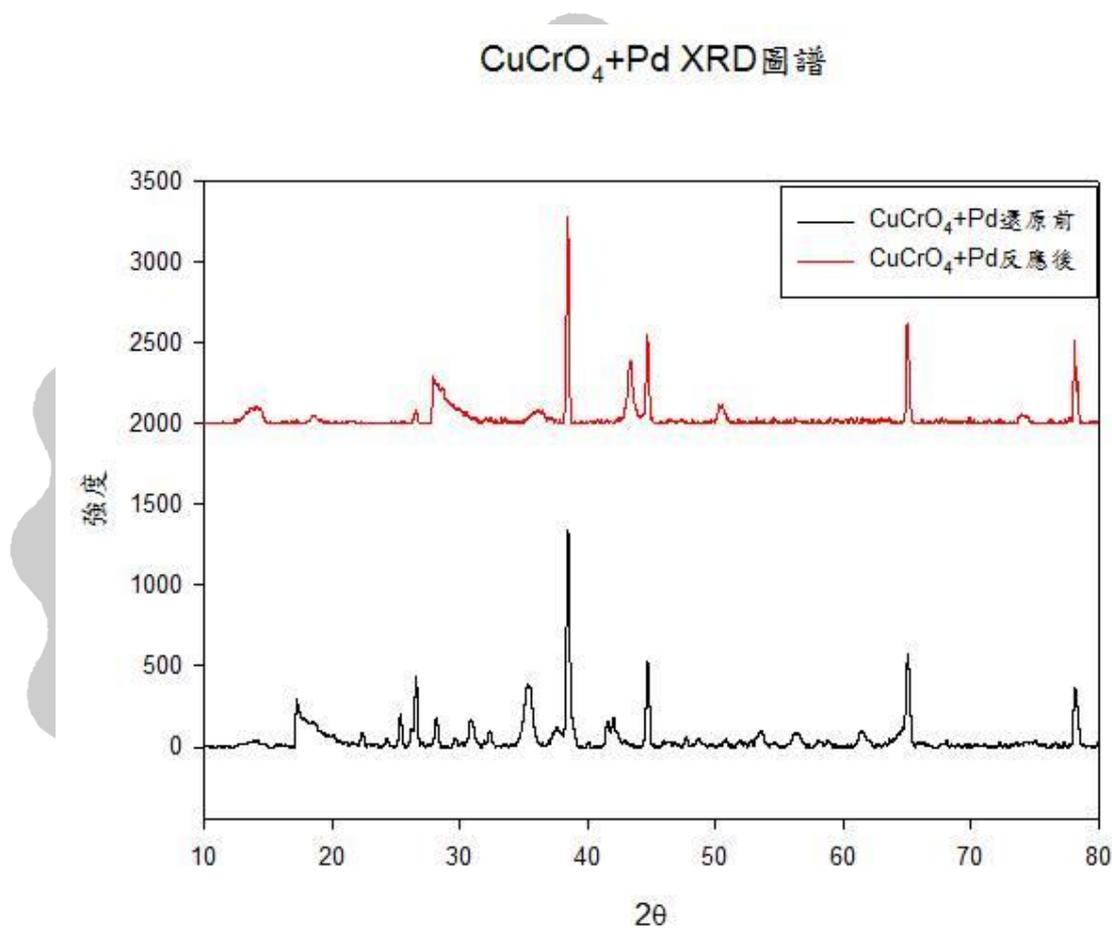


圖 4-63 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒反應前後之 XRD 圖

#### 4.9.5 FE-SEM (場發式電子顯微鏡)分析結果

本節將以熱場發射掃描式電子顯微鏡為探討觸媒表面之構造。其使用觸媒有 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ 反應前後SEM圖分別顯示於圖4-64至圖4-71，可看出 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 或是 $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ 反應前後在高倍率30000時都呈圓球形結構，顆粒也顯示均勻，由SEM圖顯示圓球形結構使觸媒顆粒間孔隙較大，是有助於提高催化之能力，而在低倍率1500倍下可發現無論是 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 或是 $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ 反應前分布都比較分散，反應後的SEM圖都呈現聚集、塊狀，推論經過反應後的觸媒可能因為反應物、產物流過後，會比較聚集，成塊狀，但放大倍率後無論是反應前後都還是呈圓球狀。

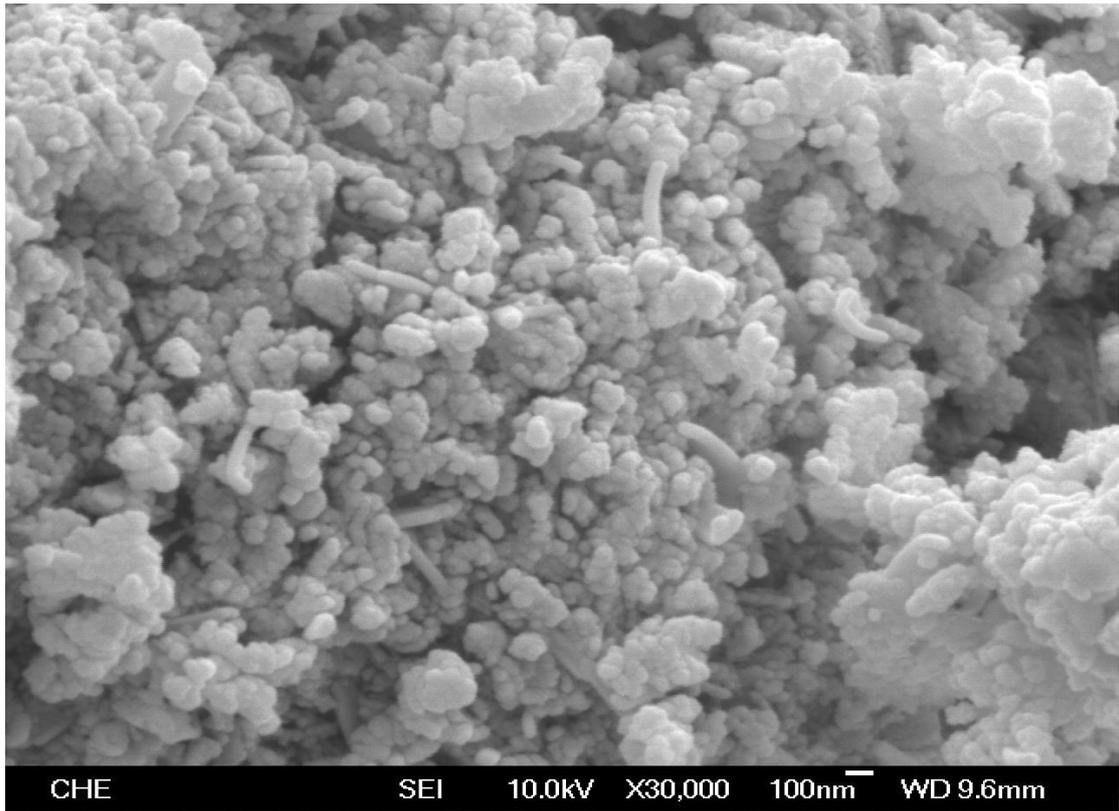


圖 4-64 反應前  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒 SEM 圖(X30000)

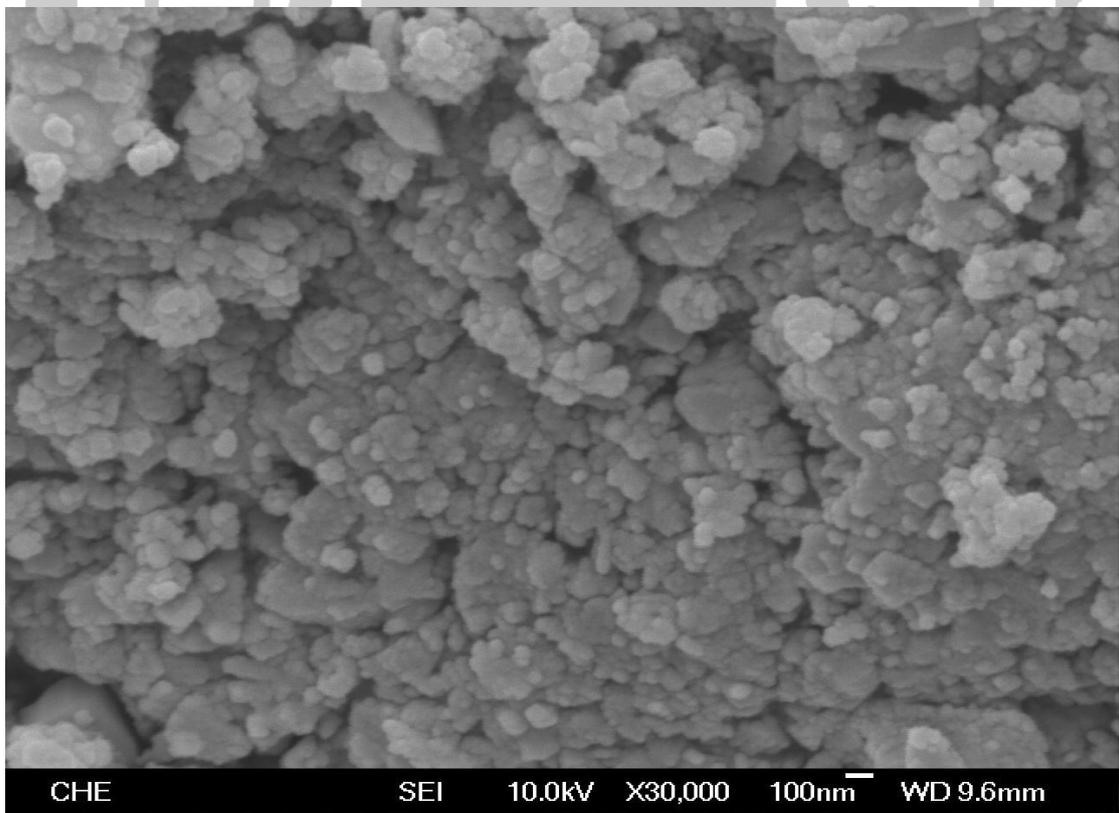


圖 4-65 反應後  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒 SEM 圖(X30000)

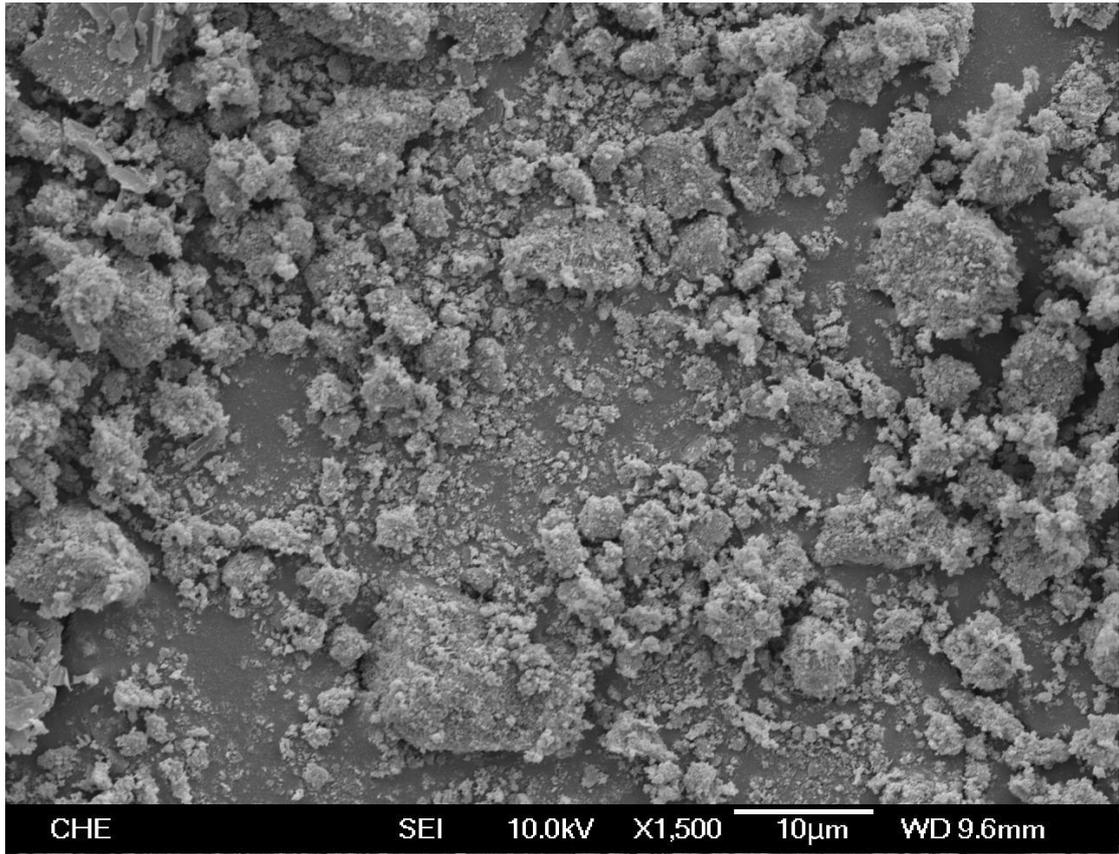


圖 4-66 反應前  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒 SEM 圖(X1500)

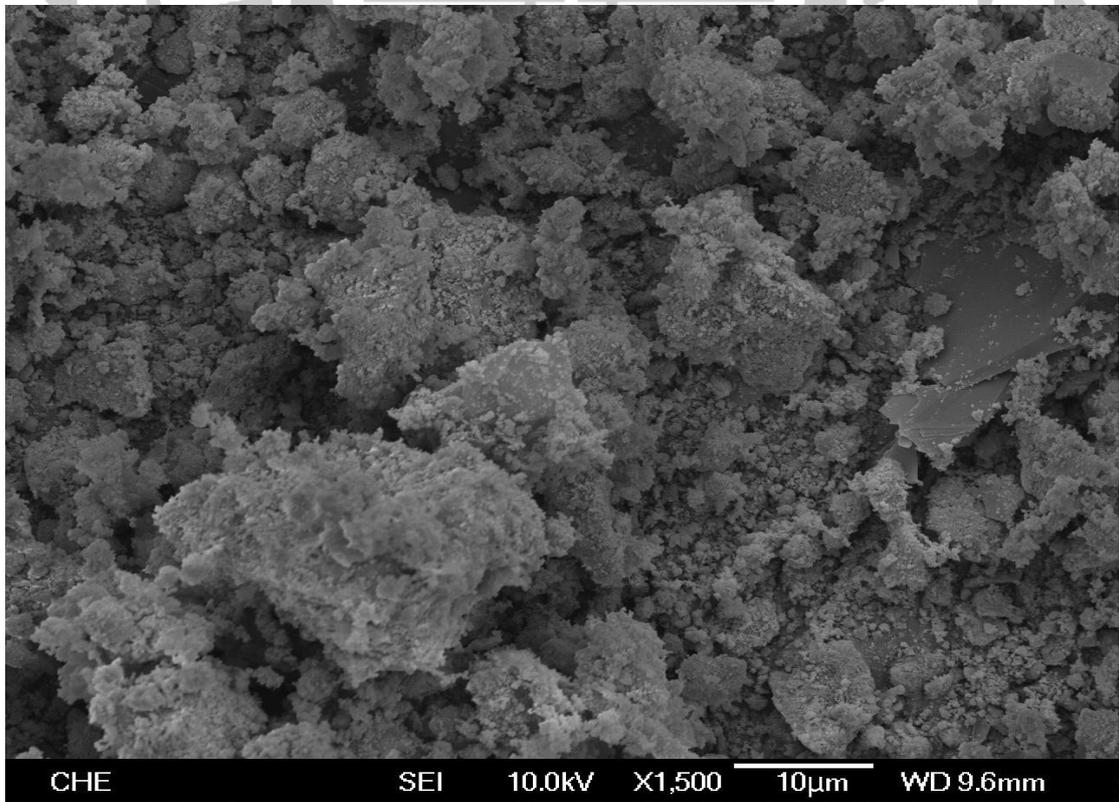


圖 4-67 反應後  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒 SEM 圖(X1500)

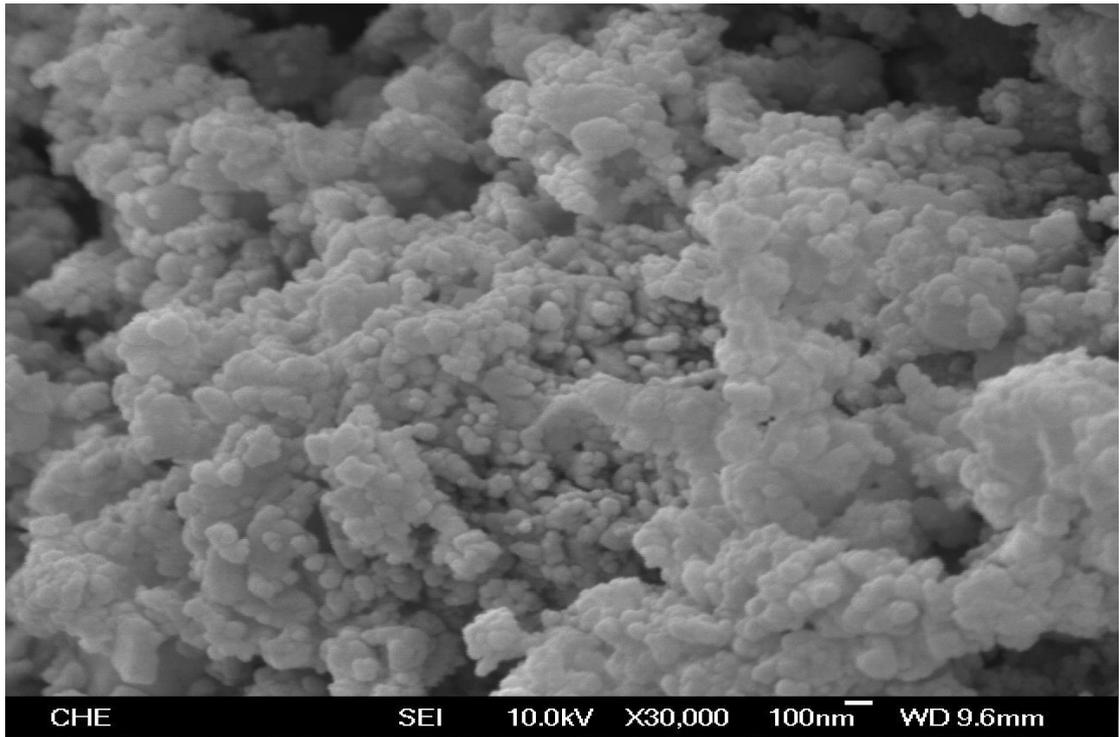


圖 4-68 反應前 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒 SEM 圖(X30000)

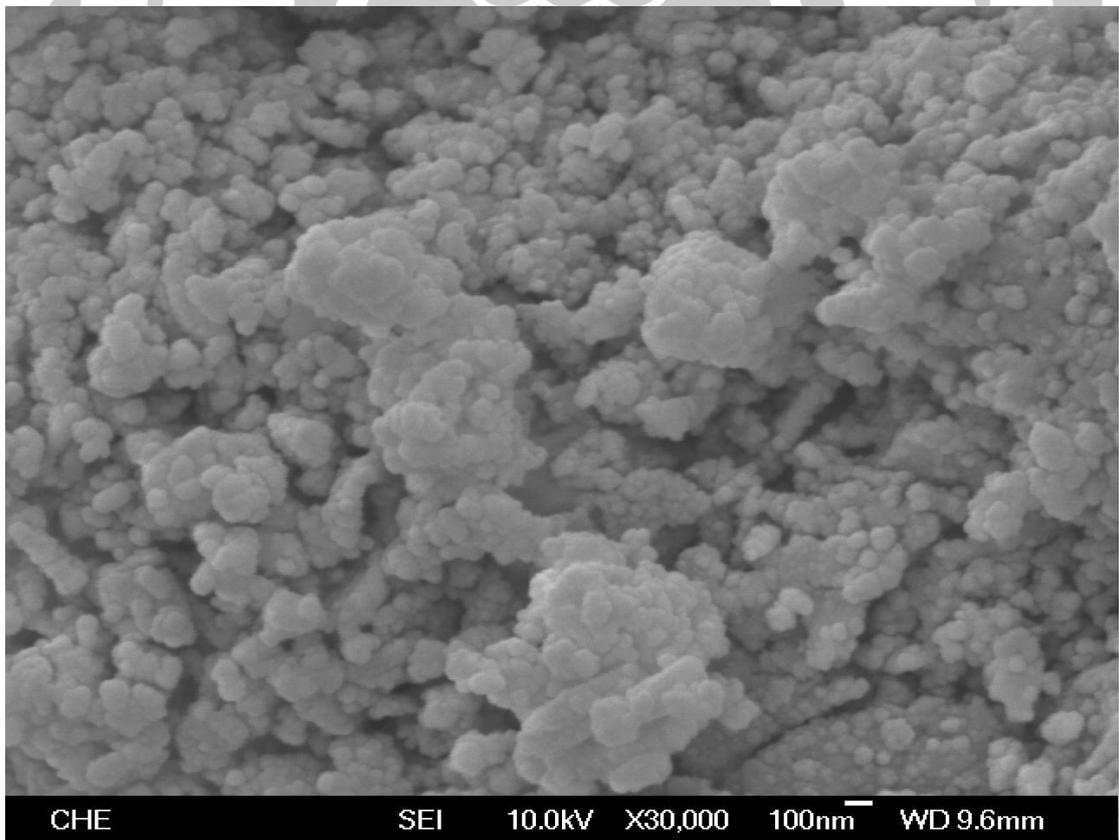


圖 4-69 反應後 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒 SEM 圖(X30000)

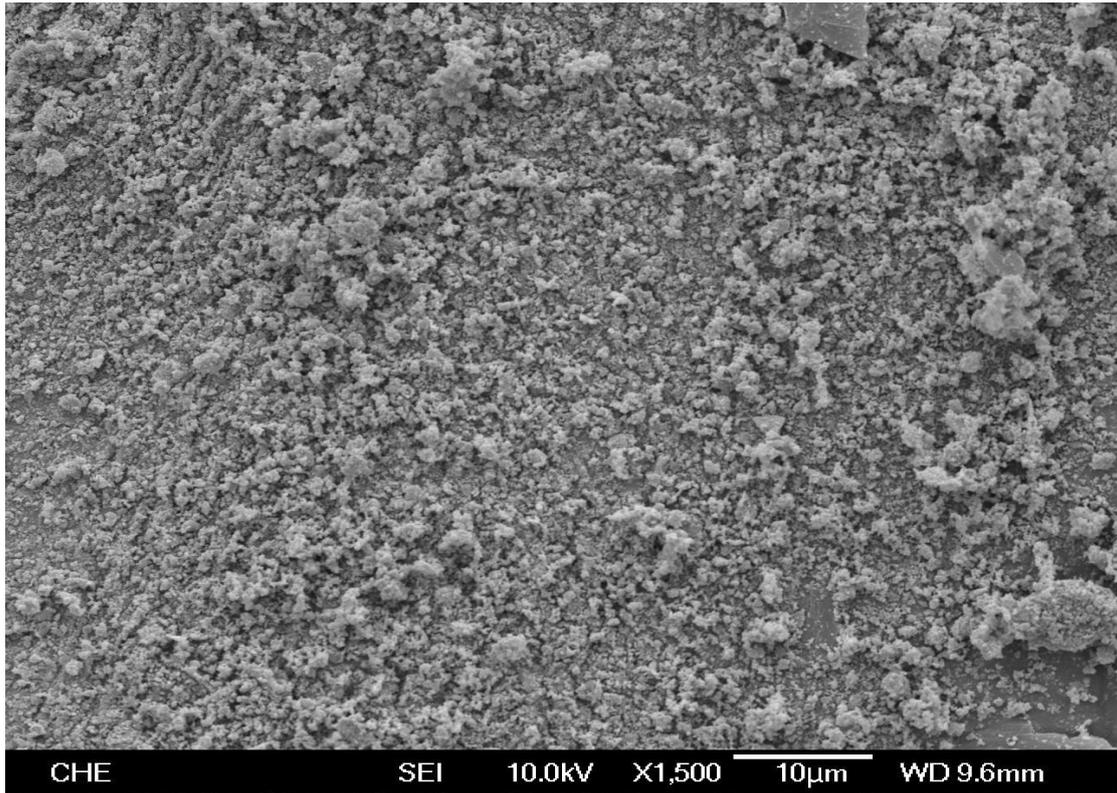


圖 4-70 反應前 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒 SEM 圖(X1500)

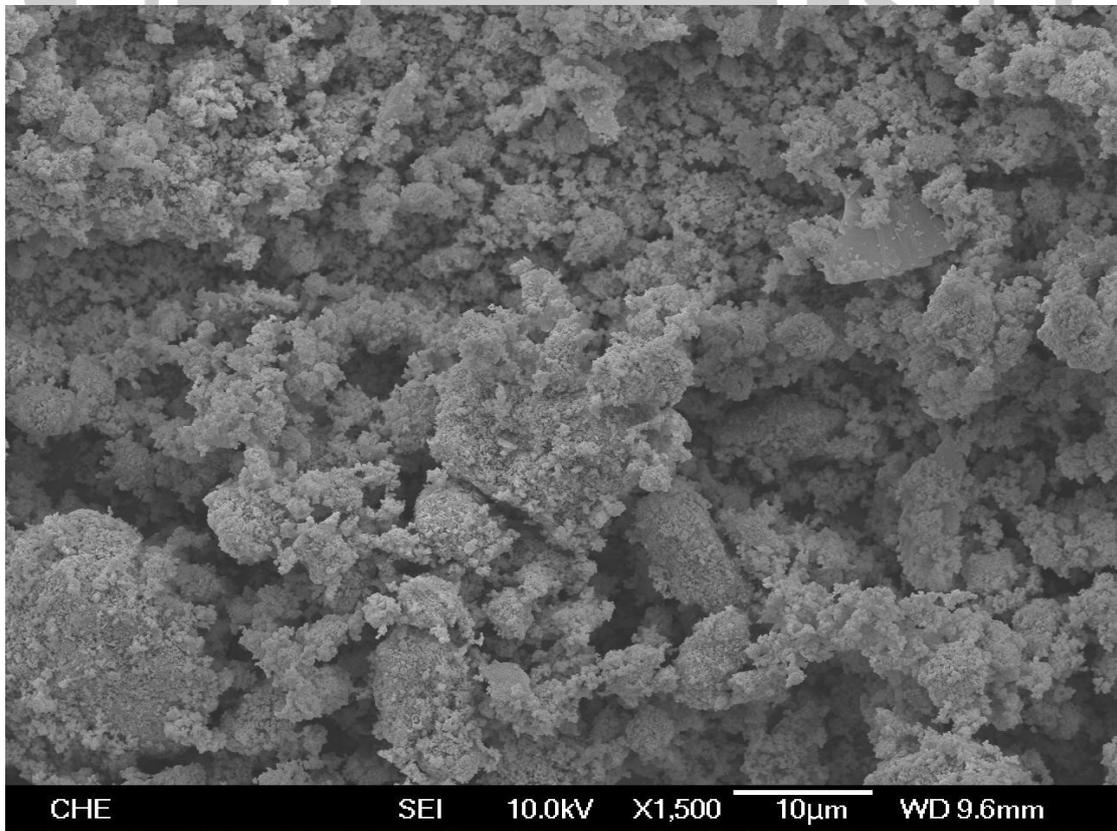


圖 4-71 反應後 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd(100:1)觸媒 SEM 圖(X1500)

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

本節以感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)來分析觸媒中各金屬之含量，用以對應觸媒之銅鉻(鈦)比例。由表 4-28 可看出 Pd 與 Cu 的重量比例，CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd (100:1)測得重量比為(68.47:1)，CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Pd (200:1) 測得重量比為(202.04:1)。

表 4.28 觸媒中金屬比例(ICP-AES)

元素	Cu	Cr	Pd
	wt%	wt%	wt%
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd (200:1)	19.8	10.2	0.098
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Pd (100:1)	21.5	13.0	0.314

## 第五章 結論與建議

本研究探討琥珀酸二乙酯氫解生成 1,4-丁二醇(BDO)之觸媒，並尋找最佳之反應條件，實驗結果討論如下：

### 琥珀酸二乙酯氫化反應結論

#### 1. $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 與 $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ 觸媒比較

實驗結果顯示，在不同觸媒下，會顯著影響產物的選擇率，使用  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒進行氫解反應，在  $200^\circ\text{C}$ 、 $400\text{psi}$ 、 $\frac{1}{10\text{h}}$  WHSV 下，BDO 最高產率為 38%，選擇率為 39.91%。而  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  觸媒進行氫解反應，在  $200^\circ\text{C}$ 、 $400\text{psi}$ 、 $\frac{1}{10\text{h}}$  WHSV 下 1,4-丁二醇(BDO)最高產率為 49%，選擇率為 51.3%。THF、丁醇的產率因加入 Pd 金屬而顯著減少，所以導致 BDO 產率、選擇率顯著增加。

#### 2. 動力學結論

由圖 4-47 此斜率推算出( $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ )活化能  $E_a=15416.65$  (J/mole)，由圖 4-48 此斜率推算出( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )活化能  $E_a=18096.25$  (J/mole)，( $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ )活化能比( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ )活化能來得小，符合本論文在低溫下  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$  觸媒的轉化率比  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  觸媒的轉化率來得大的實驗結果。

### 3.溫度影響

溫度對琥珀酸二乙酯之氫解反應影響顯著，溫度的升高，在相同進料流量下，除了可以增加其轉化率，也會改變產物的組成分布。

使用  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  當觸媒時，當溫度愈高，BDO、GBL 產率及選擇率會逐漸下降，THF、丁醇產率會因此上升，推論反應過程中，高溫會使 BDO、GBL 產生脫水反應生成 THF 的反應加速進行，而高溫下 BDO、GBL 也容易行氫化生成丁醇，所以要達到高選擇率的 BDO 與 GBL，溫度不可以過高。

使用  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-pd}(100:1)$  當觸媒時，當溫度愈高，GBL 產率及選擇率會逐漸上升，根據圖 2-2 反應機構顯示，BDO 會高溫脫氫產生 GBL，故在高溫 GBL 產率、選擇率都大於 BDO 產率、選擇率。

### 4.進料流量

實驗結果顯示，在同樣溫度下增加進料流量時，轉化率會因為流量遞增而遞減，反應溫度也須提升，轉化率才能持續都在 90% 以上，而增加進料流量，也會因此改變產物的選擇率，由本論文發現，增加流量，在相同溫度下會使得 GBL 選擇率高於 BDO 選擇率的情形。

## 建議

- 1.提高  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ 觸媒的氫氣壓力和反應溫度，探討 BDO 產率的影響。
- 2.增加  $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-Pd}(100:1)$ 觸媒量，並探討不同觸媒重的影響。
- 3.將銅鉻觸媒添加其他貴重金屬，觸媒改變成  $\text{CuZn/Al}_2\text{O}_3$ 觸媒，探討對 BDO 產率的影響。
4. 加入不同酸量的觸媒，探討觸媒酸量是否影響 BDO 產率。



## 第六章 參考文獻

- [1] 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學系碩士論文(2011)。
- [2] 陳冠文，“製備四氫呋喃之觸媒研究”，東海大學化學工程與材料工程學系碩士論文(2012)。
- [3] 顏伯燁，“丁二酸二乙酯製備  $\gamma$ -丁內酯之觸媒研究”，東海大學化學工程與材料工程學系碩士論文(2014)。
- [4] 周華,薛亮,“BDO 產品鏈發展現況分析”，(2014),第 6 期,20-22。
- [5] Mohammad Sharif,“Process for the production of Butane-1,4-diol”, United States Patent, (1986)4584419.
- [6] 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.
- [7] Scott Donald Barnicki. et al. Palladium-Copper chromite hydrogenation catalysts,2008,0194397:7-10
- [8] 大連化學工業網站,“產品介紹”,  
<http://www.dcc.com.tw/chinese/index.asp>。
- [9] 周國文,李洋,馬友光,“1,4-丁二醇的發展概況與市場預測”,技術經濟與市場(2001),第四期,9-14。
- [10] 蓋紅育,“1,4-丁二醇的生產及消費概況”,石油化學動態(1994),第十二期,4-7。

- [11]王春江，“1，4-丁二醇的生產與市場需求”.化工科技市場(2000)，  
第十一期，8-11。
- [12]賴岳生，“奈米銀/鈀微粒之化學合成與其特性分析之研究”，國立  
清華大學化學工程學系碩士論文(2003)。
- [13]Z.Zhang,B.Zhao,L.Hu, Journal of Solid state Chemistry,121,  
105-110(1996).
- [14]許名豪，“Pd@SiO<sub>2</sub> 觸媒催化對羧基苯甲醛氫化反應之研究”，東  
海大學化學工程與材料工程學系碩士論文(2007)。
- [15]Jan H. Schlender ,Thomas Turek ,Gas-Phase Hydrogenolysis of  
Dimethyl Maleate to 1,4-Butanediol and  $\gamma$ - Butyrolactone over  
Copper/Zinc Oxide Catalysts,1999,38,1264-1270
- [16]Jan H. Schlender,Thomas Turek,“Hydrogenolysis of dimethyl  
succinate on copper based catalysts”, Applied Catalysis A :general  
,116(1-2),137-150, (1994).
- [17]王景澄,“鈀-銅雙金屬觸媒之酸處理效應及其對乙炔選擇性氫化  
活性之影響”,逢甲大學化學工程學系碩士論文(2002)
- [18]王志銘,“以 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 為主的觸媒進行正庚烷的轉化反應研究”,  
國立清華大學化學工程學系碩士論文(2005)。