

東海大學化學工程與材料工程學系

碩士論文

指導教授：李國禎 博士

鉬觸媒催化丙烯環氧化反應以製備環氧丙烷之

研究

Production of Propylene Oxide via Propylene
Epoxidation using Mo Catalyst

研究生：林庭立 撰

中華民國一百零五年七月

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 林庭立 君所提供之論文

鉬觸媒催化丙烯環氧化反應以製備環氧丙烷之研究

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：李國釐

日期：105年7月22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 林庭立 君所提供之論文

鉬觸媒催化丙烯環氧化反應以製備環氧丙烷之研究

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

王秉執
吳崇寧

李國禎

指導教授：李國禎

中華民國 105 年 7 月 22 日

致謝

感謝指導老師，李國禎老師。在兩年來的指導，在吾人有困惑之時給我想法與建議，此問題得以解決。在此致上最高感激。

感謝實驗室同仁幫助，彼此互相砥礪勉勵。

最後感謝求學路上一路支持我的家人。他們的支持給予我最大的動力完成學業，在此僅以此論文獻給我的父母及關心我的人。

2016年7月22日

摘要

本論文之目的為進行丙烯環氧化反應，利用第三丁基過氧化氫 (TBHP) 作為氧化劑氧化丙烯成環氧丙烷，並改變操作條件以觀察對反應之影響，期能達到足以商業化之結果。

催化丙烯之環氧化反應的觸媒分別有均相與異相兩種，異相中之鈦觸媒或均相中之鉬觸媒，皆可以得到極佳的反應結果。本論文著重於均相之鉬觸媒，採用 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 作為催化劑。以第三丁基過氧化氫 (TBHP) 作為氧化劑，第三丁基醇 (TBA) 作為溶劑，於高壓反應器進行環氧化反應。分別探討溶劑種類、反應濃度、反應溫度、反應時間、觸媒添加量等因素，並進行動力學與活化能之探討。溫度、丙烯濃度、觸媒量對此反應有顯著影響，發現較適當的其中溫度範圍為 110 至 120°C，觸媒量範圍為 200 至 500 ppm，丙烯/氧化劑莫耳比大於 15。在最佳操作條件下，可得環氧丙烷之產率為 91.6%，TBHP 轉化率為 99.09%，PO 選擇率為 92.43%，反應動力學符合 TBHP 吸附之 Eley-Rideal mechanism，活化能為 133 kJ/mole，吸附熱為 -33 kJ/mole。

Abstract

This thesis is to study the epoxidation kinetics of propylene to propylene oxide using tert-butyl hydroperoxide (TBHP) as the oxidant.

There are two different catalyst for in the epoxidation of propylene; homogeneous molybdenum and heterogeneous titanium. Both are able to obtain excellent reaction results. This study focus on the homogeneous molybdenum catalyst, Mo(CO)_6 . Tert-butyl hydroperoxide (TBHP) as the oxidant, tert-butyl alcohol (TBA) as the solvent, and the epoxidation reaction is carried out in a high pressure reactor. By changing solvent species, reactant concentration, reaction temperature, reaction time, catalyst amount, we obtain the kinetics and activation energy. Temperature, propylene concentration of propylene, and the quantity of the catalyst have significant effects on this reaction, and is the appropriate temperature range is about 110 and 120°C, catalyst concentration range is between 200 and 500 ppm, the ratio of propylene to oxidant is greater than 15. Under the optimum reaction condition, we obtained a propylene oxide yield of 91.6% at TBHP conversion of 99.09% (PO selectivity is 92.43%), Based on the Rley-Rideal mechanism, a formal kinetic model is used to fit the experience data. The activation energy is 133kJ/mole and the heat of adsorption is -33kJ/mole.

目錄

摘要	
英文摘要	
目錄	I
表目錄	IV
圖目錄	V
第一章 緒論	1
1.1 環氧化物	1
1.2 環氧丙烷之歷史沿革	4
1.3 環氧丙烷簡介	6
1.4 環氧丙烷的製備法	8
1.6 環氧化反應之反應機構與觸媒選擇	12
1.7 研究動機	16
第二章 實驗	17
2.1 實驗裝置	17
2.2 丙烯環氧化	21
2.2.1 環氧化反應實驗步驟	21
2.3 產物分析	22

2.3.1	碘滴定分析.....	22
2.3.2	氣相層析儀分析.....	23
2.3.3	火焰離子偵測器 (FID).....	25
2.3.4	定性分析.....	26
2.4	定量分析(內部標準品法).....	28
2.5	實驗藥品及儀器.....	31
第三章 結果與討論.....		33
3.1	氧化劑濃度計算法.....	33
3.1.1	定義產率、轉化率及選擇率.....	34
3.2	丙烯之環氧化反應.....	35
3.2.1	不同溶劑對環氧化反應之影響.....	35
3.2.2	改變反應溫度對於環氧化反應之影響.....	37
3.2.3	改變觸媒濃度對環氧化反應之影響.....	41
3.2.4	改變丙烯量對環氧化反應之影響.....	44
3.2.5	進行動力學分析.....	48
3.3	以 70wt%TBHP in water 為氧化劑進行丙烯環氧化反應.....	56
3.3.1	改變反應溫度進行環氧化反應.....	56
3.3.2	改變反應時間進行環氧化反應.....	59
第四章 結論.....		60

參考文獻..... 62

表目錄

表 2.1	氣相層析儀滯留時間.....	27
表 2.2	藥品.....	31
表 2.3	氣體.....	32
表 2.4	儀器名稱.....	32
表 3.1	使用不同溶劑進行環氧化反應.....	36
表 3.2	改變溫度進行環氧化反應.....	38
表 3.3	改變觸媒量進行環氧化反應.....	41
表 3.4	C ₃ H ₆ /TBHP 莫耳比對丙烯環氧化反應的影響	44
表 3.5	以 20mmoleTBHP 濃度 0.05mmole Mo(CO) ₆ 觸媒濃度下改變 溫度進行動力學分析.....	52
表 3.6	不同溫度的反應速率常數、平衡常數、活化能以及吸附熱	54
表 3.7	以含水 TBHP 改變溫度進行環氧化反應	57
表 3.8	含水 TBHP 為氧化劑改變反應時間進行環氧化反應	59

圖目錄

圖 1.1	為環氧丙烷之應用.....	7
圖 1.2	全世界生產 PO 使用方式比例.....	9
圖 1.3	工業上以 PO/TBA 連續製程生產 PO 之流程圖.....	11
圖 2.1	環氧化反應實驗裝置圖.....	18
圖 2.2	碘滴定裝置圖.....	20
圖 2.3	氣相層析儀示意圖.....	24
圖 2.4	FID 裝置示意圖.....	25
圖 2.5	氣相層析儀滯留時間圖.....	26
圖 2.6	產物 PO 於 TBA 中之校正曲線.....	30
圖 3.1	TBHP 直接注射於氣相層析儀儀圖譜.....	39
圖 3.2	溫度改變對丙烯環氧化反應的影響(a)對產率的影響(b)對轉 化率的影響(c)對選擇率的影響.....	40
圖 3.3	溫度改變對丙烯環氧化反應的影響(a)對產率的影響(b)對轉 化率的影響(c)對選擇率的影響.....	43
圖 3.4	丙烯量改變對丙烯環氧化反應的影響(a)對產率的影響(b)對 轉化率的影響(c)對選擇率的影響.....	46
圖 3.5	副產物與丙烯量的關係圖.....	47

圖 3.6 以 TBHP 改變反應溫度進行動力學分析	53
圖 3.7 以 $\ln k$ 對 $1/T$ 作圖求得活化能	54
圖 3.8 以 $\ln K$ 對 $1/T$ 作圖求得活化能	55
圖 3.9 氧化劑為 5.5M TBHP in decane(無水)進行環氧化反應 GC 分 析之結果.....	58
圖 3.10 氧化劑為 70wt% TBHP in water(有水)進行環氧化反應 GC 分 析之結果.....	58

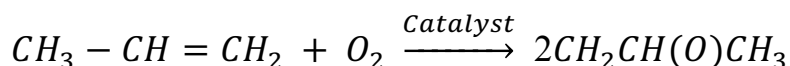
第一章 緒論

1.1 環氧化物

環氧化物(epoxide)是非常重要的化工原料，它們來自烯烴類的環氧化反應，而烯烴又是石油化學中的重要產物；環氧化物化學性質活潑，反應條件較為溫和，可用於製備許多應用廣泛的化學藥品。在酸性或鹼性催化劑作用下，低碳數的環氧化物，如環氧丙烷與環氧乙烷，這類的環氧化物容易開環，與水、酸、醇、胺、氨、酚，等發生加成反應，可生產如 glycols、glycol esters 或 alkanolamines 等，同時是許多聚合產品如 polyesters 與 polyurethanes 的原料。

環氧化物中以環氧乙烷(EO)之合成方式較為簡便，可輕易的利用氣相環氧化反應，將乙烯與空氣或氧經過異相含銀觸媒之催化反應後合成；相較之下，直接氧化對於合成環氧丙烷效果不好，直接氧化反應看似簡單，但在相同的反應環境與條件下，丙烯會因為烷基上碳氫鍵與丙烯競爭環氧化反應，而造成副產物產生，導致轉化率和選擇率過低等缺點，至今還尚未找到合適的觸媒，需要選擇其他較複雜之製程或催化劑來增加產率，但也因此提供一大商機於環氧丙烷之合成。

直接氧化方程式如下：



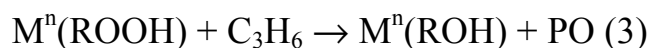
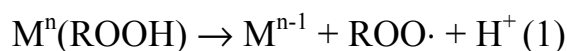
在丙烯環氧化反應在觸媒催化下採用間接氧化，選擇率及轉化率最高、效果最好，此方式是利用氧化劑將氧帶入烯烴類中的不飽和鍵。

一般而言，環氧化反應需要高價過渡金屬作為觸媒如，反應物與觸媒形成複合體來提高產率，觸媒之主要功能為減低反應中過氧化物之電子密度，使得過氧化物上氧原子更易受烯類上不飽和鍵之未共用電子對攻擊而形成環氧化物，因此可將金屬催化劑視為路易士酸，而過渡金屬之氧化態越高所代表之路易士酸強度(接受電子)越強。丙烯或其他烯類，並不能如同乙烯直接以空氣氧化後直接生成環氧化物，仍需要於鉬、鈮或鎢等金屬之催化下才能行環氧化作用，可知金屬催化劑扮演著環氧化過程中不可或缺之環節，以金屬複合物催化並與烷基過氧化氫行環氧化反應之特色如下：

1. 擁有低氧化能力或於最高氧化態之路易士酸性較強之金屬較適作為反應之催化劑，如鉬、鈮、鎢與錫等金屬依反應性高低排列則鉬>鎢>鈮>錫，反應性越高催化能力越好。
2. 反應性較高之金屬皆處於最高氧化狀態，才有催化效果。
3. 由於溶劑中的水分子會競爭與催化劑所含金屬的配位基作用而延遲反應，或是反應之副產物有產生水時也會產生同樣的現象，延遲反應之時間以含鈮之催化劑最高，依序為鈮>錫>鉬>鎢，已

含鎢之催化劑受延遲影響最小。因此反應時所選擇之溶劑多為碳
氫化合物，若以含氯之碳氫化合物為溶劑則反應速率會更快。

4. 一般反應溫度在 100-130°C 範圍內，若在太高反應溫度會使觸媒
催化活性降低。
5. 反應速率受親電子性環氧試劑影響，以烷基所提供之未共用電子
對增加雙鍵的取代反應速率越多，環氧化反應速率也越快。
6. 環氧化反應為立體特異性反應(stereospecific)，例如 cis-olefin 僅能
生成 cis-epoxide。
7. 反應過程中之副產物多是因 RO₂H 與金屬催化劑競爭均勻分解
(hemolytic decomposition) 之過程而來，例如單電子之轉移過程
(式.1 與式.2)。其中式.1 為速率決定步驟，因而實際應用上，常提
高 RO₂H/olefin 之比例來抑制副產物所需之碳氫鏈解離，又或定
時移除多餘水分增加產物的選擇率。

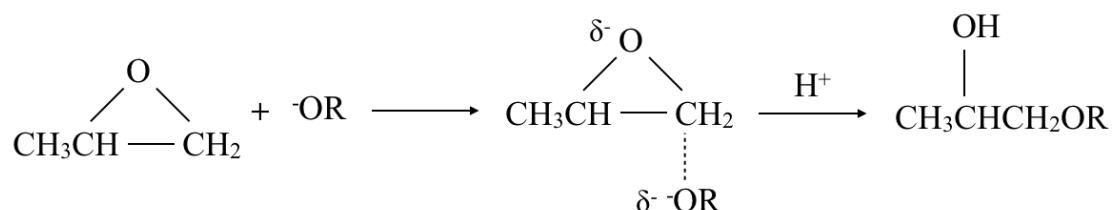


1.2 環氧丙烷之歷史沿革

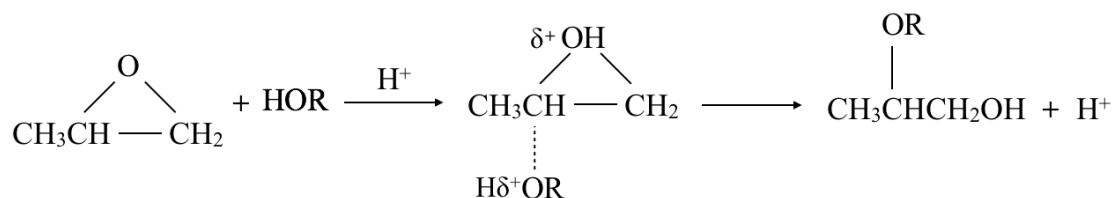
在環氧丙烷的製備法中，現今都在解決如何減少副產物、減少廢棄物以及工程安全問題，為了提高經濟效益，保護人員的生命、健康和環境，一些傳統的製程方式漸漸減少。傳統上環氧丙烷多使用氯醇法，但卻有危害環境及造成壓力上升之缺點，早在 1930 年 Milas 首先發表以金屬複合物為催化劑將 olefins 與 H_2O_2 經 dihydroxylation 反應合成 glycol。

研究指出環氧化中間體在許多應用上可在鹼性或中性之環境下成為主要產物。

Base catalyzed reaction



Acid catalyzed reaction



其中 Hawinkins 首先發表乙烷基環氧化物(cumene hydroperoxide)經金屬催化之環氧化反應合成環氧乙烷(產率約 30%)，接者 Brill 提出

以 TBHP 作為氧化劑改善環氧化反應之效果，幾乎在同時，Halcon 與 Atlantic Richfield 兩家公司各自提出以均相觸媒方式改善環氧化反應之製程，結果顯示鉬觸媒擁有最高之反應速率與選擇率，從 1960 年以後環氧丙烷開始廣泛應用於商業化用途，產率也逐年增加。至 1971 年則另一種製程被廣泛地用於實驗室規格之合成稱為 Prilezhaev 反應，然而這種合成方式卻需要使用有機過酸(peracid)，但是有機過酸不但價格昂貴且極不穩定，會因此增加合成之成本與安全性可量。

1.3 環氧丙烷簡介

環氧丙烷(Propylene oxide, methyloxirane, 1,2-epoxypropane)，簡稱 PO，是重要的有機合成原料，屬於有機中間體，活性大，具有醚類氣味，易燃、易揮發、有危險性；分子式為 C_3H_6O ，分子量 58.08 g/mole，沸點 $34.24^{\circ}C$ ，凝固點 $-112.13^{\circ}C$ ，閃點 $-37.2^{\circ}C$ ，密度 0.859 g/ml，能夠與大部份有機溶劑互溶，並與二氯甲烷、戊烷、戊烯、環戊烷、環戊烯等形成共沸物。

環氧丙烷屬於中間體，合成後能應用於生產近百種的下游產品，是精細化工的重要原料且附加價值高，故商業前景看好。環氧丙烷僅次於聚丙烯和丙烯腈的第三大衍生物。其應用如圖 1.1 所示，主要用於生產聚醚多元醇，聚氨酯、丙二醇、丙二醇醚等，除此之外，還可製成塑化劑、塗料、合成樹脂、界面活性劑、農藥乳化劑。

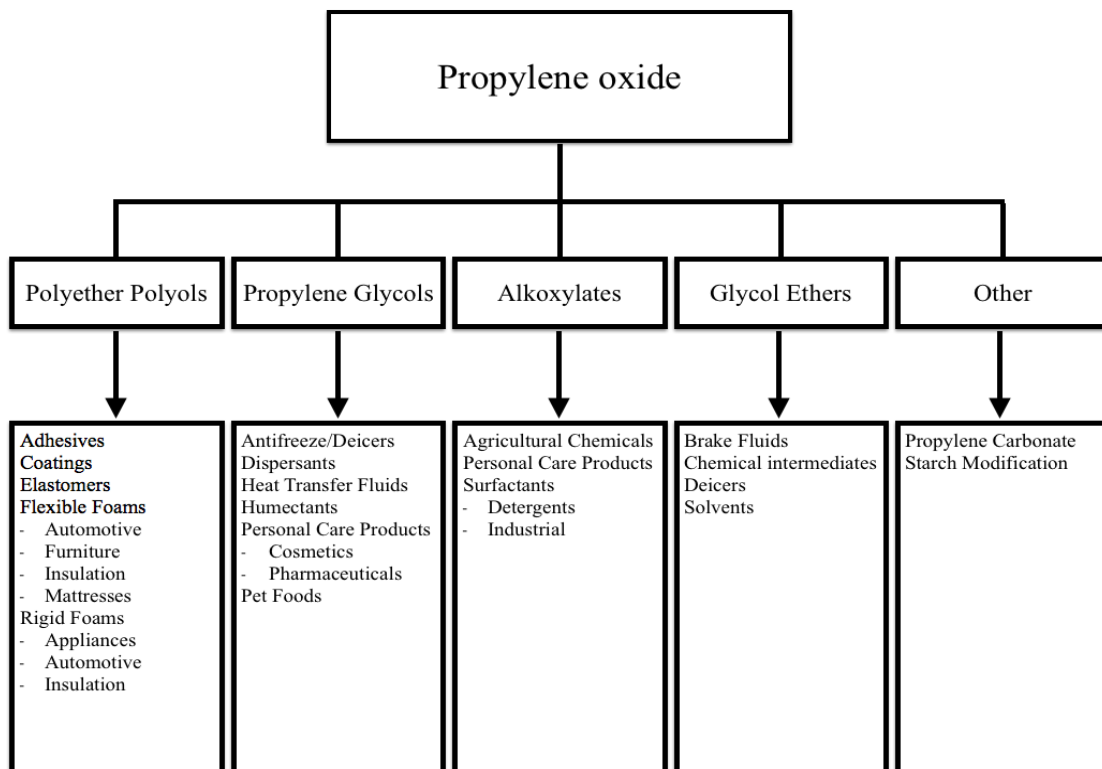


圖 1.1 為環氧丙烷之應用

1.4 環氧丙烷的製備法

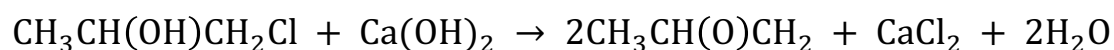
工業界環氧丙烷的主流製備方法可分為以下三種：

1. 氯醇化法 (Chlorohydrin Process CHPO)

氯醇化法是典型的 PO 製備方法，丙烯、氯氣及過量的水於 40°C 左右在一管式反應器(PFR)中進行，過量的水可控制反應速度及副產物的形成。其化學反應式如下：



氯醇化反應生成的氯丙烷在皂化塔內與石灰發生皂化反應，生成環氧丙烷。其化學反應式如下：



由於氯醇化法製程中，有許多問題，如設備容易被腐蝕、產生大量鹼廢水以及使用有毒氯氣，容易污染環境，這些問題均須解決，因此氯醇化法在未來很難繼續使用。

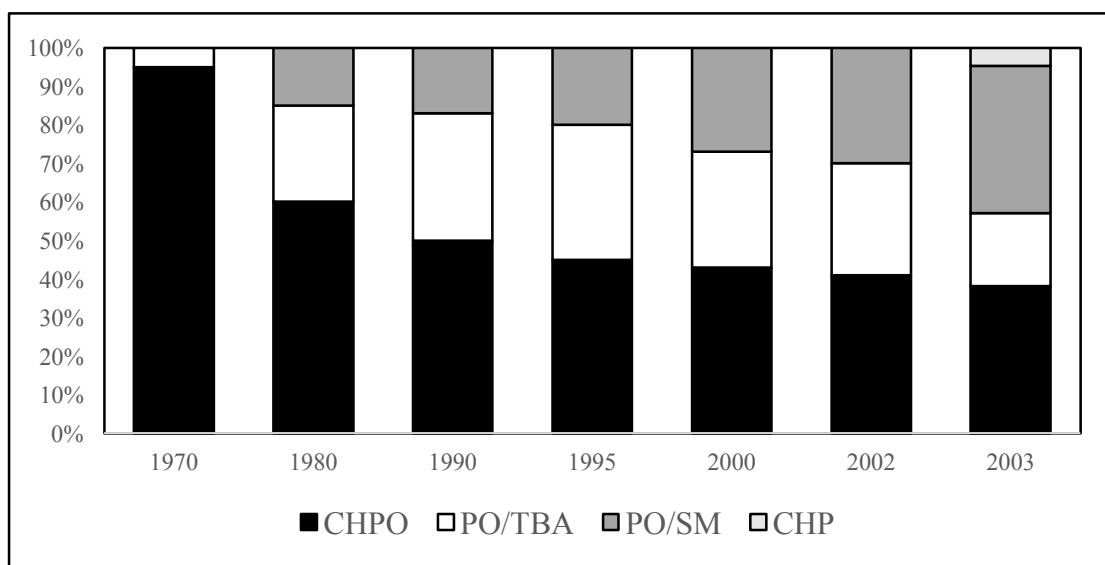


圖 1.2 全世界生產 PO 使用方式比例

2. 雙氧水法 (Hydrogen Peroxide HPPO)

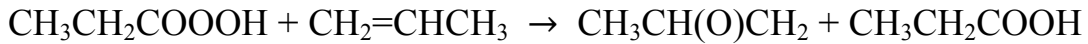
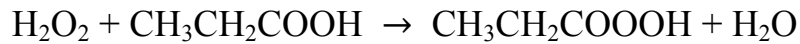
雙氧水作為氧化劑行環氧化反應非常出色，因為該反應相對簡單，幾乎沒有副產物的產生。但是，該方法唯一需要負擔昂貴的 H_2O_2 。其化學反應式如下：



3. 過醋酸氧化法(Miscellaneous Process)

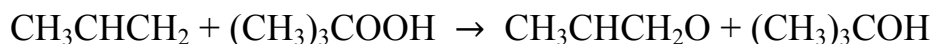
過醋酸法是 1970 年日本 Daicel 公司專利，年產量一萬兩千噸環氧丙烷。主要是以雙氧水和醋酸先反應生成過醋酸(peracetic acid)，過醋酸在與丙烯反應生成環氧丙烷以及醋酸，醋酸在回收回到進料，此方法會需要使用昂貴的雙氧水以及大量醋酸，醋酸使得設備腐蝕，導

致生產成本提高，目前已經被淘汰。過醋酸法反應式如下：



4. 氫過氧化物法 (Hydroperoxidation Processes)

工業上生產 PO 大多以氫過氧化物法，以間接氧化的方式環氧化丙烯生成環氧丙烷，目前主流氧化劑為異丁基氫過氧化物(TBHP)以及異丙苯氫過氧化物(EBHP)，其中 EBHP 很容易由 EB 經由空氣直接氧化而得，且副產物 1-Phenylethanol 脫水為苯乙烯(Styrene)也可以其利用，此方法是當時美國需要大量製造苯乙烯的方法，同時也是德國生產 acetophenone 的方法^[1]；另一個氧化劑 TBHP 更為出色，如圖 1.3 所示，TBHP 由異丁烷(iso-butane)經空氣或純氧氣氧化反應產生，產物為 TBHP 以及 TBA，其中丙烯被 TBHP 環氧化後變成 PO 以及 TBA，使得無需再多一道分離程序分離副產物。此製程方法沒有太多環境污染及設備腐蝕問題，具商業化的經濟優勢，此研究著重於利用 TBHP 製備環氧丙烷。TBHP 環氧化反應主反應式如下：



工業上將丙烯環氧化所使用之觸媒可分為兩種，第一種是以鉬 (Molybdenum) 金屬為中心的均相 Mo(IV) 觸媒，反應操作條件則為

100-130°C、100-500ppm Mo；另一種為 Shell 公司所使用異相觸媒 Ti(IV)/SiO₂。

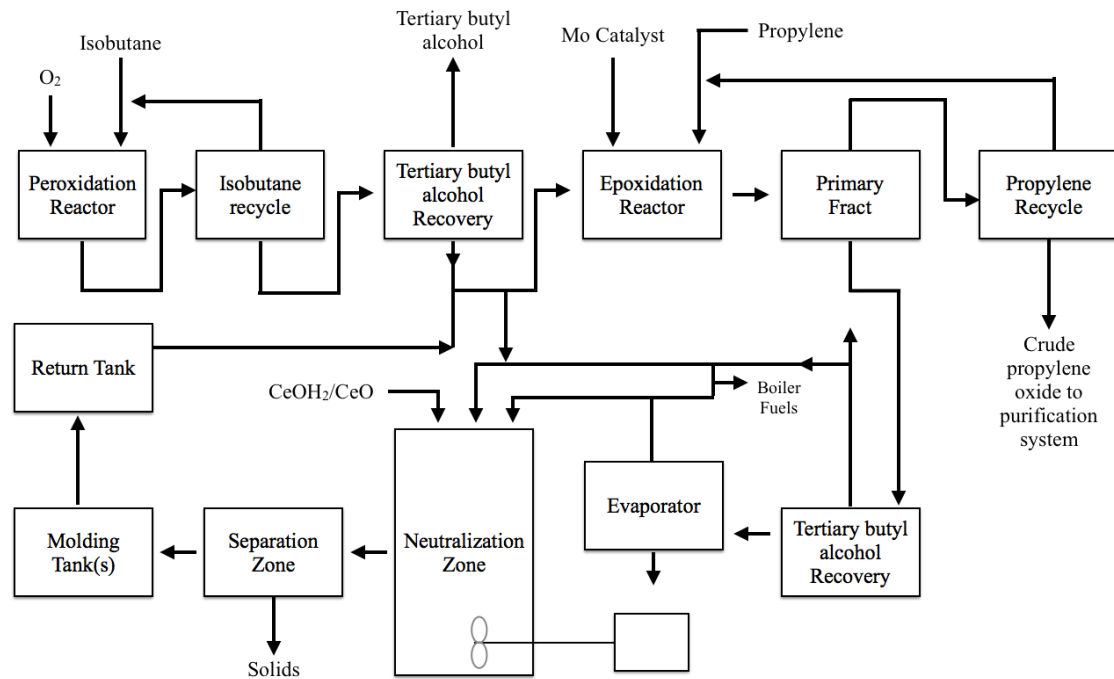


圖 1.3 工業上以 PO/TBA 連續製程生產 PO 之流程圖

1.6 環氧化反應之反應機構與觸媒選擇

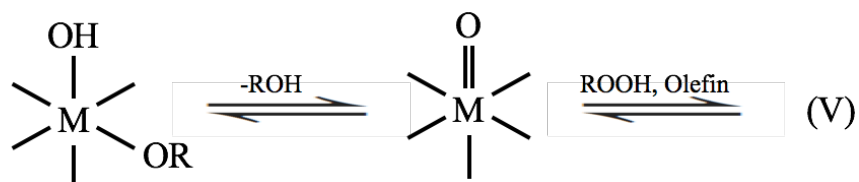
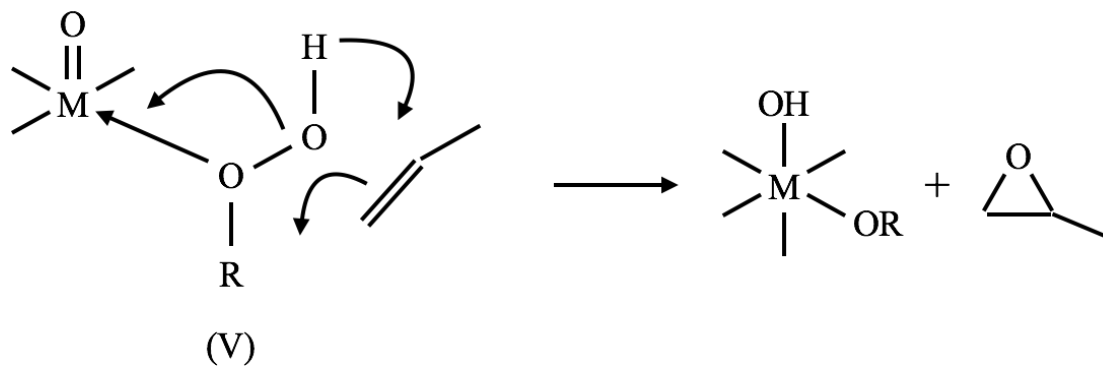
為了提升石化產業高值化，烯烴與氫過氧化物經金屬催化進行環氧化反應已開始受到高度重視，許多不同的均相與異相反應都被應用於此，許多文獻都顯示，最佳的觸媒為均相鉬觸媒，我們可以由反應機構原理探討之。

R.A Sheldon 等人於 1973 年文獻資料提出，低氧化態的金屬複合物（如： $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ ）會被氫過氧化物快速氧化到最高氧化態（ $\text{Mo}(\text{VI})$, $\text{W}(\text{VI})$ ），可假設最高氧化態的金屬化合物為催化環氧化反應的真實觸媒。金屬觸媒與氫過氧化物間形成的複合物使過氧化的氧原子更具親電子性，也因此更易於攻擊烯烴上的不飽和鍵。比較羰基（carbonyl）上的拉電子效應，得知過氧化酸上過氧化的氧原子較相對應的烷基氫過氧化物更具親電子性。

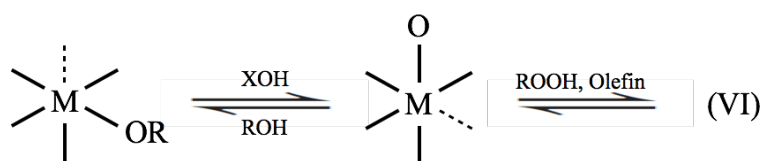
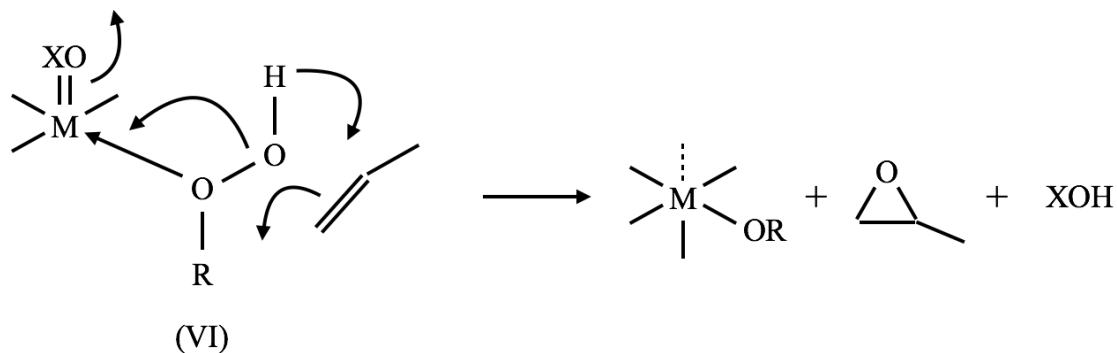
在環氧化反應中，共觀察到兩種可能的反應機構，第一種反應機後牽涉到一循環過渡態，其中，觸媒的 $\text{M}=\text{O}$ 基相當於有機過氧酸的 carbonyl 基； $\text{M}=\text{O}$ 基可能是可溶性溶劑金屬複合物的一部分，或是存在於異相觸媒表面，此反應機構適用於含有 $\text{M}=\text{O}$ 基的複合物（如： Mo , Ti , V ）。

兩種反應機構如下所示：

Mechanism 1



Mechanism 2



除了 M=O 基外，M-OX 基也可能作為一質子受體，這可由第二個反應機構觀察而得，此相似之反應機構則適用於以硼(B)為催化劑進行的烯烴環氧化反應。

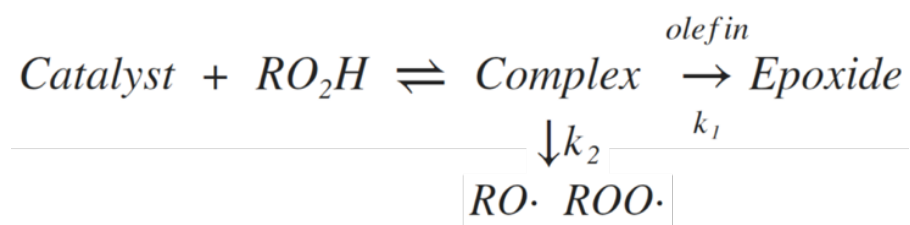
兩種反應機構中，觸媒的主要官能基均會由氫過氧化物中的過氧原子拉得電子，因此，觸媒可視為路易士酸 (Lewis acid)。金屬複合物的酸性會隨金屬氧化態增加而增加，所以，活性環氧化觸媒可由高氧化態的金屬化合物尋得；在 Mo 系觸媒中，已被證實的活性環氧化觸媒為 Mo(IV)複合物。

過渡金屬的路易士酸強度依序如下： $\text{CrO}_3, \text{MoO}_3 \gg \text{WO}_3 > \text{TiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, \text{UO}_3$ ，因此，顯而易見地，Mo(IV)為最有效的環氧化觸媒。若考慮路易士酸強度，Cr(VI)亦可能是一種良好的環氧化反應觸媒，然而因為 Cr(VI)為一個強氧化劑，會造成氫過氧化物快速分解使選擇率下降，而且 Cr 有劇毒，並不適用於環氧化反應。

路易士酸性也會受到金屬周圍配位基種類的影響，然而實際上，僅於反應之初，氧化態的配位基被迅速破壞時，才可觀察到配位基對反應的影響。因此，研究鉬系催化劑於環氧化反應的應用，可發現反應速率與鉬複合物的結構無關聯性。

Sheng. M. N 等人於 1968 年提出一理論如下反應式所示。假設金屬催化環氧化反應中，觸媒會與氧化劑形成觸媒-氫過氧化物複合物，此複合物會與烯烴發生環氧化反應；同時此複合物也會行分解反應形成自由基會造成副產物生成，兩個反應互相競爭。在配位溶劑(如醇、

醚) 中，觸媒會與溶劑形成複合物 (SH) 而阻礙觸媒—氫過氧化物複合物的生成，導致環氧化反應速率降低，所以溶劑會影響環氧化反應。當丙烯/TBHP 比例高的時候環氧化反應的反應速率會大於分解反應，所以當丙烯比例高時會抑制副產物的產生。如何增加環氧化速率、降低分解速率 $k_1 \gg k_2$ 、提高選擇率，是此研究的最大課題。



1.7 研究動機

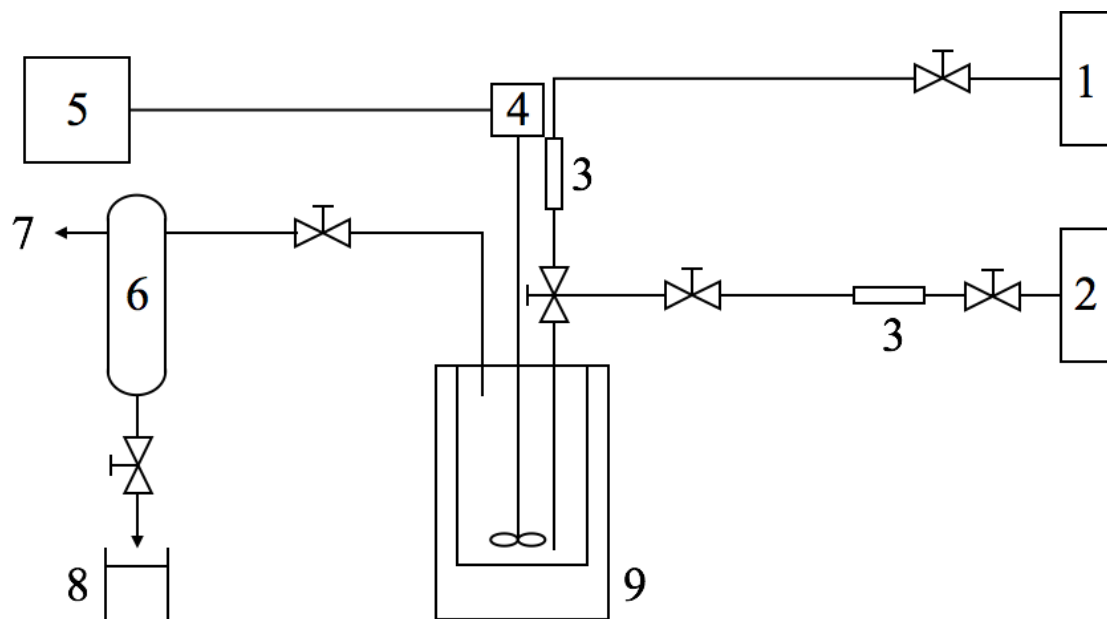
為了提升石化產業的高值化，丙烯環氧化反應生成環氧丙烷是其中一個不錯的方法，台灣原生產環氧丙烷是群隆公司，採用氯丙醇製程，被美國 Arco 公司買下後又因污染問題停止生產，氯丙醇製程以外的技術還有許多並不完全被公開，但台灣每年仍必須消耗大量的環氧丙烷，2014 年需求量約為 242 萬噸，供應量不夠都需要與國外購買，因此選擇環氧丙烷為本論文研究主題，試圖達到足以商業化結果。

第二章 實驗

2.1 實驗裝置

圖 2.1 為進行環氧化反應時的反應裝置圖。將溶劑及觸媒置入反應器後，打開丙烯鋼瓶及通氣閥以注入丙烯，當通入之丙烯量達到需求時，啟動控制器，由控制器同時控制加熱包之加熱溫度及攪拌器之攪拌速率，達反應溫度後，將氧化劑置於進料閥以及氮氣鋼瓶間的管件中，接著打開進料閥，藉由氮氣將氧化劑注入反應器中。

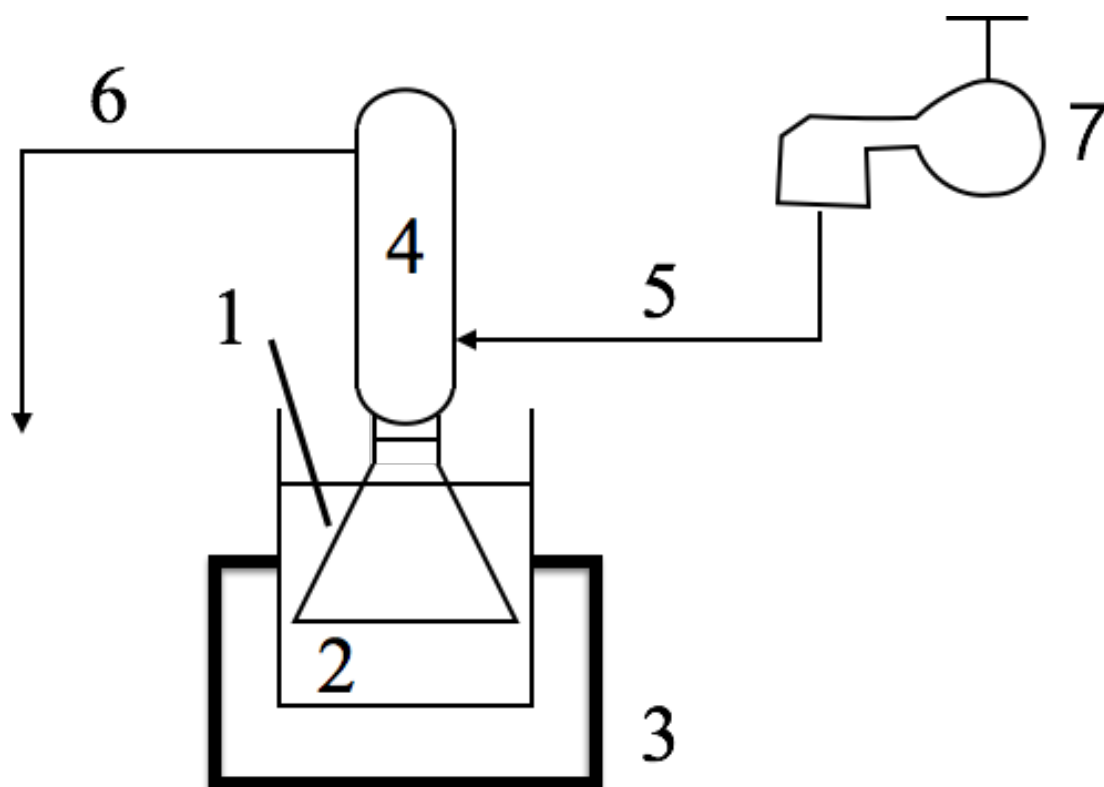
因產物含液相、氣相，氣相中也含有環氧丙烷，若直接將樣品取出，氣相中的環氧丙烷會被氣相中的丙烯一起被帶走而有所損耗，因此可利用集氣瓶，收集氣相中的環氧丙烷，如此便可降低環氧丙烷損耗之機率。



1. 丙烯鋼瓶
2. 氮氣鋼瓶
3. 逆止閥
4. 攪拌器
5. 溫度控制器
6. 集氣瓶
7. 氣體出口
8. 取樣瓶
9. 加熱包

圖 2.1 環氧化反應實驗裝置圖

圖 2.2 為進行碘滴定之裝置圖，本研究中定量氧化過氫化合物之方式均利用碘滴定法。先配置適量濃度 KI 水溶液後，將 10ml 丙醇、5ml 冰醋酸，以及待測溶液一起加入錐形瓶中，並以水浴隔水加熱，溫度控制於 80°C，維持溫度反應 20 分鐘。為了防止加熱時部分溶液蒸發，將錐形瓶連接冷凝管，冷凝管冷水入口以橡皮管連接水龍頭。加熱完後，利用去離子水數滴沖洗冷凝管中殘存的溶液，並將錐形瓶於冷水水浴冷卻至室溫，冷卻完成後便可滴定。



1. 溫度計
2. 水浴
3. 磁石攪拌加熱器
4. 冷凝管
5. 冷媒入口
6. 冷媒出口
7. 水龍頭

圖 2.2 碘滴定裝置圖

2.2 丙烯環氧化

2.2.1 環氧化反應實驗步驟

- (1) 取適量觸媒以及 TBA 31g，加入反應器中。
- (2) 反應器溫度在 0°C 下，通入丙烯，並啟動攪拌器。
- (3) 將高壓反應器升溫至反應溫度。
- (4) 取適量 TBHP 置於管線中，利用 N₂ 將 TBHP 注入高壓反應器中，開始反應計時。
- (5) 在洩壓閥出口接上集氣瓶，收集氣相中 PO，以減少 PO 在取樣時的減少。
- (6) 反應結束後，分別進行碘滴定分析以及 GC 產物分析。

2.3 產物分析

產物分析分成兩部分，為碘滴定分析以及氣相層析儀分析。碘滴定可間接求得氧化劑 TBHP 之轉化率；而氣相層析儀可直接求得 PO 之產率，PO 選擇率為 PO 產率除以氧化劑轉化率。

2.3.1 碘滴定分析

碘滴定法的實驗步驟如下：

- (1) 秤取適量 KI 於燒杯中，加入去離子水並攪拌溶解。
- (2) 將適量 KI、10ml 丙醇(n-propyl alcohol)、5ml 冰醋酸(acetic acid)，以及待測溶液一起加入錐形瓶中。
- (3) 將錐形瓶連接冷凝管，且置入水浴中隔水加熱至 80°C，使其加熱回流 20 分鐘，等待完全反應。
- (4) 將錐形瓶置於冷水中冷卻至室溫，取數滴去離子水沖洗冷凝管中殘留的碘溶液。
- (5) 以 0.1M 硫代硫酸鈉($Na_2S_2O_3$)溶液滴定所得溶液。

2.3.2 氣相層析儀分析

本研究分析產物時採用 SHIMADZU 氣相層析儀，如圖 2.3 所示。GC 偵測得到訊號傳輸至電腦，利用 SHIMADZU 的積分軟體，得到各個產物 peak 面積。儀器設定隨分析物之改變而有所不同，本研究使用 GC 分析者為環氧化的產物 PO。分析 PO 的儀器裝置與設定如下：

Injector temperature : 210 °C

FID detector temperature : 220 °C

Oven initial temperature : 70 °C

Time for initial temperature : 7 min

Heating rate : 30 °C/min

Final temperature : 160 °C

Time for final temperature : 2 min

Column : DB-WAXETER(60mx0.53mm, 1.00micron)

Carrier gas : Nitrogen

氣相層析儀可進行定性分析和定量分析。定性分析即利用滯留時間之不同判定為何種化合物；定量分析則是先使用產物標準品作出該產物校正線，爾後每次反應後注射入樣品所得的面積比，帶入

此校正線，即可得到該產物的重量。為了減低 GC 分析之誤差，以正丁醇(n-Butanol)為內標品，藉由正丁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。

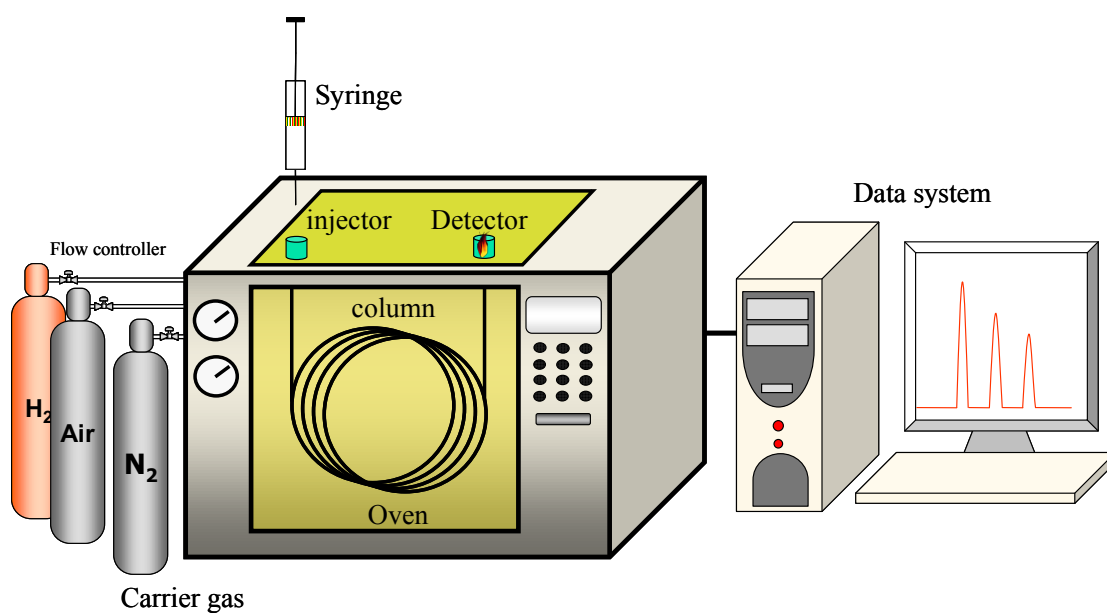


圖 2.3 氣相層析儀示意圖

2.3.3 火焰離子偵測器 (FID)

FID 示意圖如圖 2.4 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。

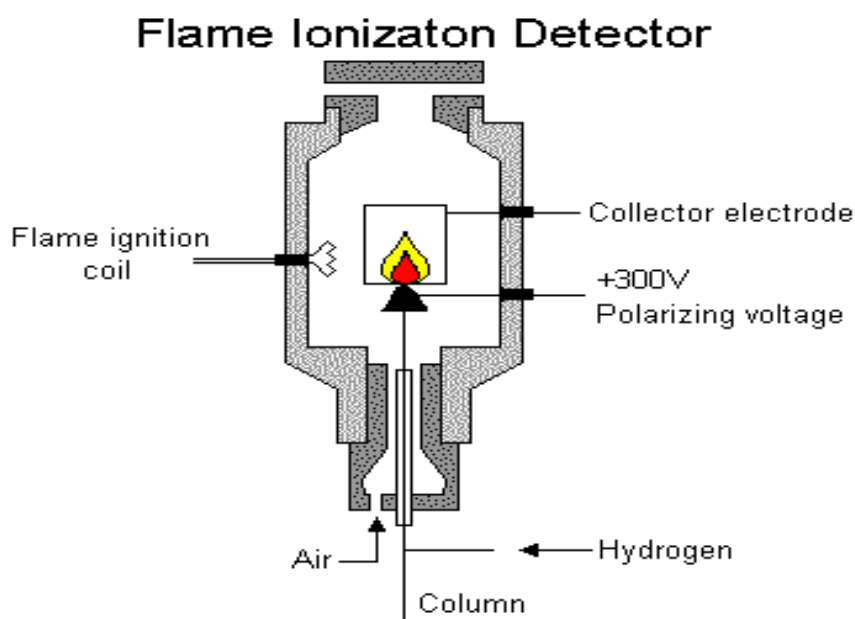


圖 2.4 FID 裝置示意圖

2.3.4 定性分析

將樣品注入氣相層析儀中，利用樣品至偵測器的時間的不同，分辨出樣品之性質。圖 2.5 及表 2.1 為丙烯環氧化反應後產物定性分析之結果。

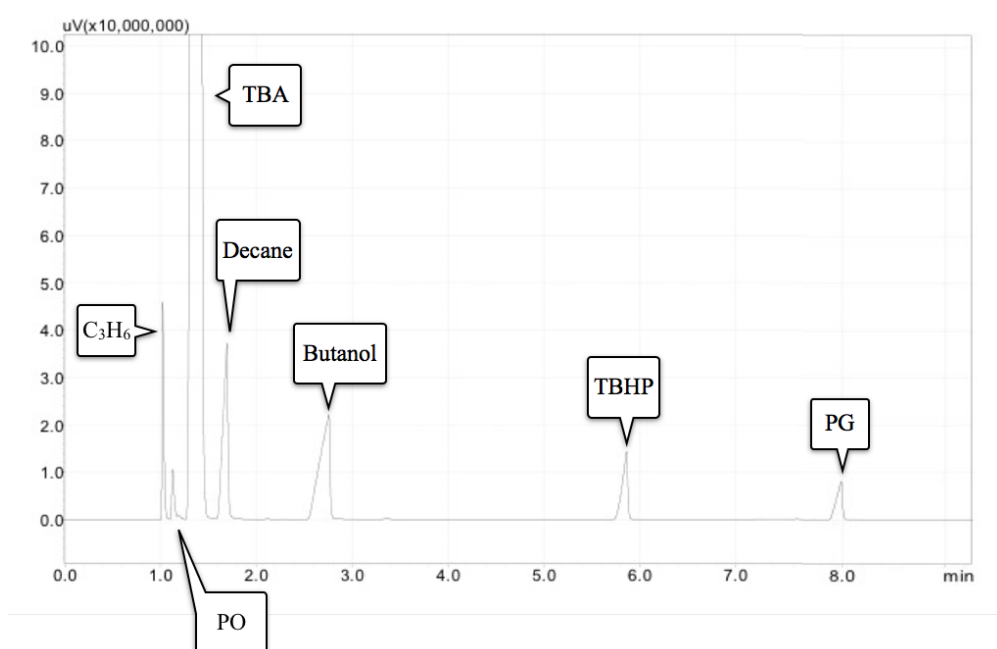


圖 2.5 氣相層析儀滯留時間圖

表 2.1 氣相層析儀滯留時間

樣品成份	滯留時間(min)
C ₃ H ₆	1.107
Propylene oxide	1.118
Tert-butanol	1.406
Decane	1.671
Butanol	2.716
TBHP	6.055
propylene glycol	7.970

2.4 定量分析(內部標準品法)

將已知量的樣品及內部標準品注入層析儀，量計兩者的波峰面積，然後用兩者重量比值為橫座標，兩者面積比為縱座標，便可得到校正標準曲線，圖 2.6 為環氧化反應之產物 PO 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。

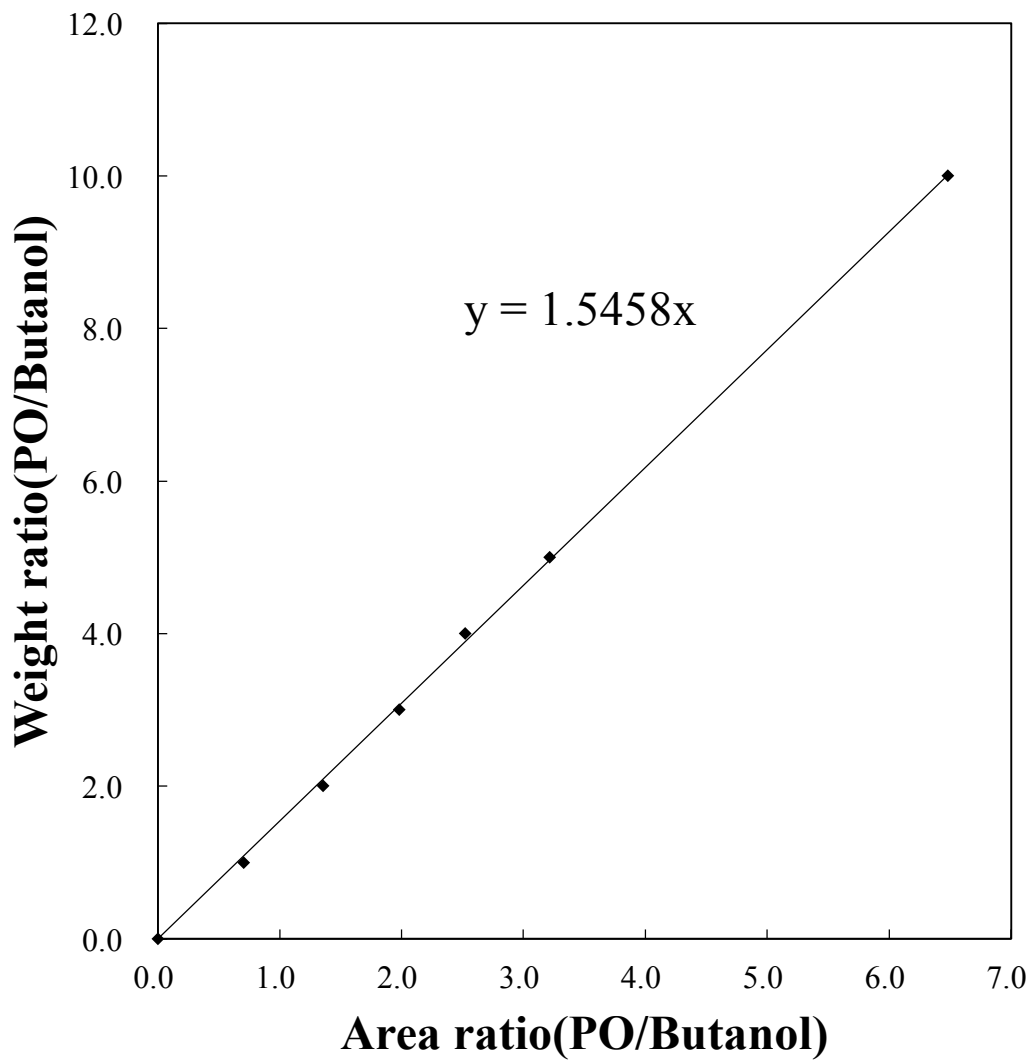


圖 2.6 產物 PO 於 TBA 中之校正曲線

2.5 實驗藥品及儀器

使用之藥品，氣體及儀器如表 2.5.1，2.5.2 及 2.5.3 所示

表 2.2 藥品

藥品名稱	化學品	純度	製造廠商
異丁基氫過氧化物	$C_4H_{10}O_2$	5.5M in decane	SIGMA
異丁基氫過氧化物	$C_4H_{10}O_2$	70% in water	SIGMA
第三丁醇	$C_4H_{10}O$	99.5%	Tedia
Molybdenum hexacarbonyl	$Mo(CO)_6$	98.0%	Arcos
碘化鉀	KI	99.5%	Showa
硫代硫酸鈉	$Na_2S_2O_3$	97.0%	Showa
正丙醇	$CH_3(CH_2)_2OH$	99.9%	Tedia
醋酸	CH_3COOH	99.9%	Scharlau

表 2.3 氣體

氣體名稱	化學式	純度	購買廠商
丙烯	C_3H_6	99.9%	明揚氣體
氮氣	N_2	99.99%	東洋氣體
空氣	*	21%O ₂ + 79%N ₂	東洋氣體
氧氣	O_2	99.99%	東洋氣體

表 2.4 儀器名稱

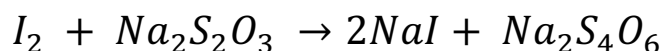
儀器名稱	型號	製造商
氣相層析儀	GC-2010	SHIMADZU
管件	*	Swagelok
高壓反應器	Parr4842	Parr
加熱包	MNS	NEWlab

第三章 結果與討論

3.1 氧化劑濃度計算法

因為氧化劑 TBHP 遇高溫或接觸到某些特定金屬時均會分解，因此，若使用 GC 進行定量分析，在注射時，注射口溫度(Injector temperature)為 210 °C，TBHP 會因高溫分解成 TBA 或其他不易辨別的波峰，導致無法定量。所以 TBHP 濃度的定量須藉由碘滴定法間接求得。環氧化反應後取樣 5ml 進行碘滴定分析。

碘滴定分析法可經由化學計量間接得知溶液中氧化劑 TBHP 的莫耳數，其化學反應式如下：



反應莫耳數比為 TBHP : I₂ : Na₂S₂O₃ = 1 : 1 : 2，因此溶液中所含氧化劑之莫耳數等於滴定時所使用之硫代硫酸鈉溶液的莫耳數之一半。

3.1.1 定義產率、轉化率及選擇率

為比較不同操作條件下進行丙烯環氧化反應後結果之優劣，因此定義反應之產率、轉化率及選擇率。環氧化之反應物有丙烯與氫過氧化物兩種，其中 TBHP 為此反應的限量試劑，因此反應之轉化率以氫過氧化物為基準(basis)。茲將產率、轉化率及選擇率定義如下：

$$\text{產率} = \frac{\text{生成之 PO 的莫耳數}}{\text{加入 TBHP 的莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{轉化率} = \frac{\text{反應掉 TBHP 的莫耳數}}{\text{加入 TBHP 的莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{選擇率} = \frac{\text{生成之 PO 的莫耳數}}{\text{反應掉 TBHP 的莫耳數}} \times 100\%$$

3.2 丙烯之環氧化反應

氫過氧化物是最適合用於環氧化反應之氧化劑之一，有 EBHP 和 TBHP，本論文以 TBHP 作為研究對象，TBHP 向 SIGMA 公司購得，有兩種規格，第一種為 70wt%TBHP 溶在水裡；第二種濃度為 5M~6M TBHP 溶於 decane 中，TBHP 為強氧化劑，極不穩定，故必須符合法定運送安全標準，無法取得純的 TBHP。

丙烯環氧化反應受到以下因素影響，如溶劑種類、反應濃度、反應溫度、反應時間、觸媒添加量等。首先找尋最佳操作條件及反應系統，以提升產率及選擇率；接著改變這種變因，研究這些變因對反應結果的影響。

3.2.1 不同溶劑對環氧化反應之影響

在環氧化反應中，在同相反應時會降低反應物間質傳阻力，使反應能得到較佳的效果，溶劑的種類會影響丙烯的溶解度以及與反應物之間的作用力，所以溶劑對於環氧化反應十分重要。許多文獻指出，採用非極性溶劑如苯、甲苯，對於此反應優於極性溶劑，因考慮到毒

性以及對於環境污染考量，且原料為 peroxidation 的產物(PO/TBA)，溶劑為 TBA，所以只探討非極性溶劑與 TBA 對於環氧化反應之影響，非極性溶劑選擇為毒性較低的甲苯 Toluene。

表 3.1 使用不同溶劑進行環氧化反應

溶劑	Mo(CO) ₆ (mmole)	TBHP (mmole)	產率(%)	轉化率 (%)	選擇率 (%)
Toluene	0.1	20	92.3	99.5	92.8
TBA	0.1	20	91.6	99.1	92.4

20mmole TBHP 加入溶劑後，於 120°C 下與丙烯反應 2 小時，實驗結果顯示於表 3.1，使用 Toluene 作為溶劑有比較好的結果，由於 Mo(CO)₆ 與非極性溶劑結合能力比較好，以致於產率、轉化率均高於以 TBA 作為溶劑，或許能夠解釋質傳阻力對於此環氧化反應之影響以及解釋許多文獻指出均相觸媒優於非均相觸媒。本論文以 PO/TBA 製程作為研究，後面皆以 TBA 作為溶劑。

3.2.2 改變反應溫度對於環氧化反應之影響

環氧化反應之溫度控制十分重要。由於環氧化反應與分解反應同時競爭氫過氧化物與觸媒的複合物，因為 TBHP 與 Mo 金屬都是屬於活性較大且不安定的物品，Mo 很容易變成 Mo(IV)，TBHP 在高溫容易很被分解，表示反應速率快，所以如果反應物濃度很高會造成放熱量很大；當系統溫度快速上升，直接的影響就是安全問題，另一個很大的影響就是造成 TBHP 直接行分解反應。此外，溫度影響氣體反應物於液體反應物中的溶解度以及反應速率常數，當溫度越高則丙烯於溶劑的溶解度越低，特別是反應速率常數，反應速率常數的改變也同時影響著氫過氧化物與觸媒的複合物走向環氧化反應產生 PO，亦或是分解反應產生自由基。理論上反應溫度越高則反應速率越快；反應溫度影響著丙烯於溶劑中的溶解度，溶液中的丙烯量越高約有利於環氧化反應進行，也利於副產物的減少，我們先以過量的丙烯去除溶解度問題去討論，溫度越高使得氧化劑 TBHP 容易分解產生自由基，導致副產物增多；太高的溫度也會使觸媒喪失催化效果。我們於五種不同的反應溫度下加入 0.05mmole Mo(CO)₆ 進行反應兩小時，比較溫度對環氧化反應之影響。

表 3.2 改變溫度進行環氧化反應

反應溫度(°C)	TBHP (mmole)	產率(%)	轉化率(%)	選擇率(%)
95	20	19.0	21.7	87.4
100	20	49.2	53.2	92.5
105	20	64.2	69.8	92.0
110	20	65.3	77.7	84.0
120	20	73.3	94.9	74.3

反應條件：0.05mmoleMo(CO)₆ C₃H₆/TBHP molar ratio = 30

由表 3.2 得知，反應溫度控制對於環氧化反應十分重要，當溫度上升，產率、轉化率皆上升，但產率到了 105°C 時，開始漸漸上升緩和，轉化率仍持續上升，導致選擇率快速下降，這表示兩種可能，第一，TBHP 與觸媒的複合物並不適合反應溫度高於 105°C，一旦高於此溫度分解反應將會快於環氧化反應；第二，觸媒量不夠，由於 TBHP 在 95°C 時會自行分解成 TBA，如果觸媒量不夠使得 TBHP 還沒與觸媒結合成複合物就已經被迫自行分解，導致選擇率下降。下圖 3.1 為 TBHP 直接注射於 GC 分析，GC 注射口溫度為 220°C，TBHP 因注射口高溫分解成 TBA，圖中有兩個峰，證明如果產物分析中尚未發現大

量副產物產生，表示很有可能 TBHP 自行分解成 TBA；表示導致選擇率下降的原因是因為觸媒量不夠。

將表 3.2.2 數據製成圖 3.2.1，由產率及選擇率圖中 105°C 之後產率趨平緩，轉化率仍上升，選擇率下降，更可看出溫度對反應結果的影響。

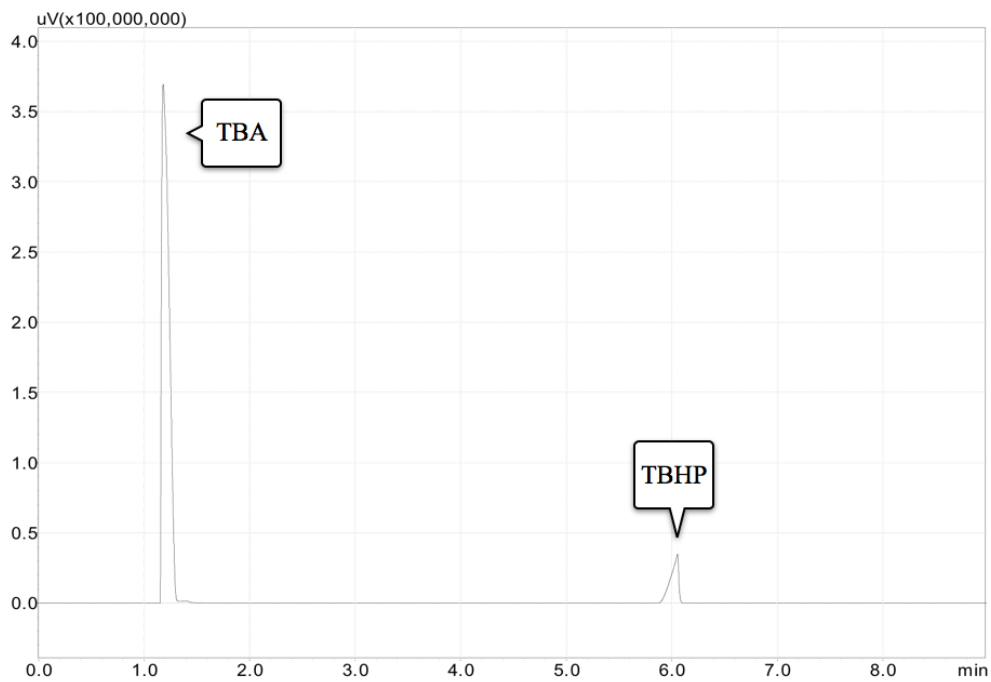


圖 3.1 TBHP 直接注射於氣相層析儀儀圖譜

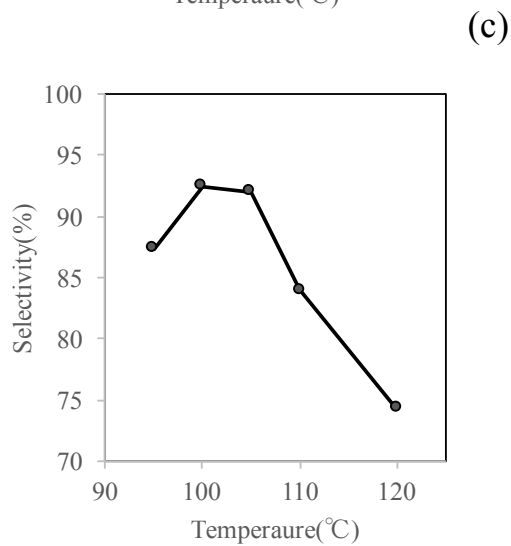
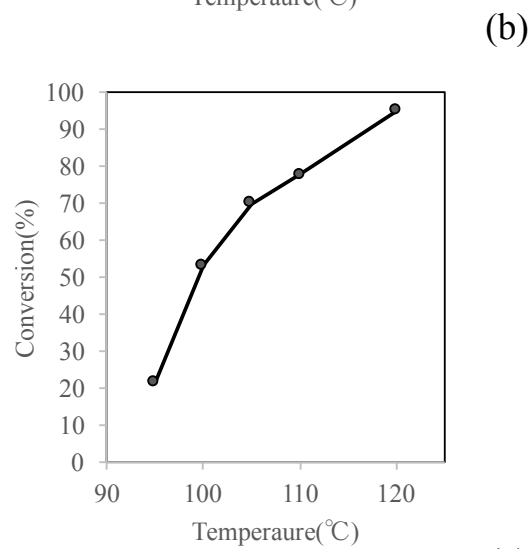
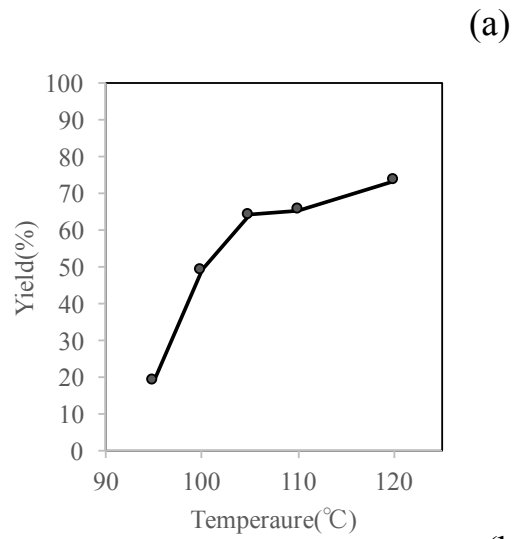


圖 3.2 溫度改變對丙烯環氧化反應的影響(a)對產率的影響(b)對轉化率的影響(c)

對選擇率的影響

3.2.3 改變觸媒濃度對環氧化反應之影響

催化反應系統中找尋適當的觸媒量是重要且必要，因此我們觀察觸媒量進行環氧化反應並討論其影響。反應於 120°C 反應 2 小時，未添加觸媒反應時，TBHP 轉化率為 1.9%，而 PO 產率為 0%，可推測 TBHP 是因高溫而分解導致，並不參與環氧化反應。產率隨著觸媒量增加而增加，在前一個溫度討論，推測是觸媒量(0.05mmole)不足導致選擇率下降，在這裡可明顯看出結果，在 0.1mmole 之前隨著觸媒量增加選擇率隨之上升，再增加一倍至 0.2mmole 產率突然下降，是由於過量的觸媒使 TBHP 分解以致於選擇率下降，觸媒量過多不利於環氧化反應。

表 3.3 改變觸媒量進行環氧化反應

Mo(CO) ₆ (mmole)	產率(%)	轉化率(%)	選擇率(%)
0 (0ppm)	0	1.9	0
0.025 (75ppm)	48.1	92.4	52.0
0.05 (150ppm)	73.3	94.9	74.3
0.1 (300ppm)	91.6	99.1	92.4
0.2 (600ppm)	42.2	99.4	42.5

將表 3.3 繪製成圖 3.3，較簡而易知觸媒量與產率、轉化率以及選擇率關係，最佳觸媒量約為 200-500ppm。

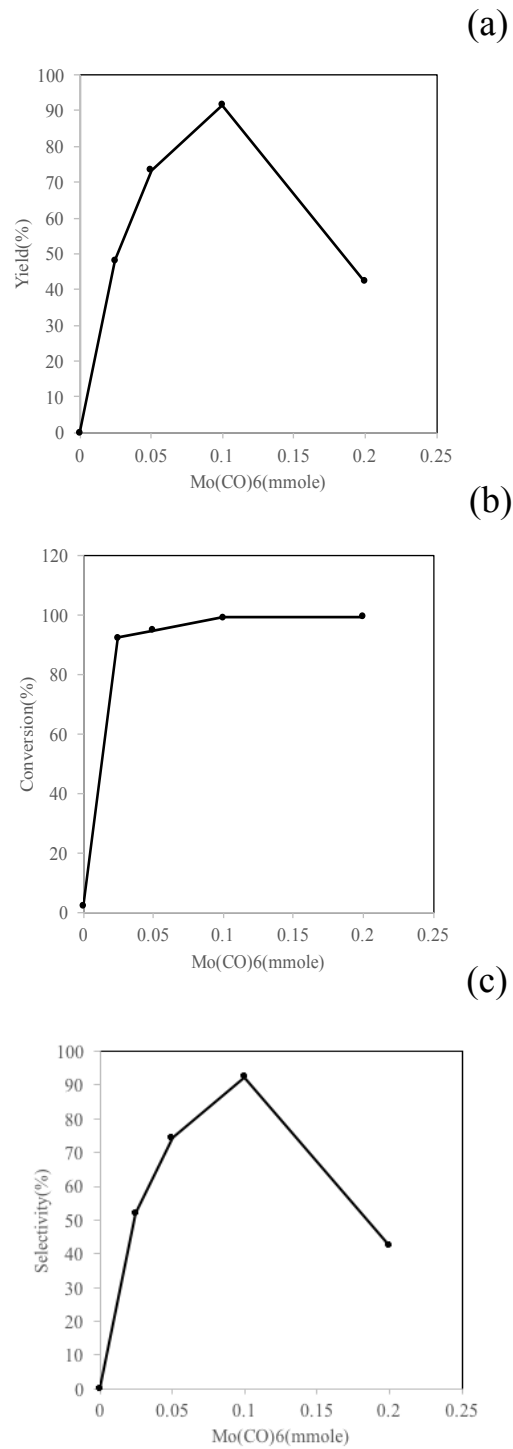


圖 3.3 溫度改變對丙烯環氧化反應的影響(a)對產率的影響(b)對轉化率的影響(c)對選擇率的影響

3.2.4 改變丙烯量對環氧化反應之影響

在環氧化反應中 $C_3H_6/TBHP$ 莫耳比十分重要，在化學劑量得知 $TBHP : C_3H_6 = 1 : 1$ 便足已生成 PO，但由於丙烯於溶劑中的溶解度隨著溫度上升而下降，因溫度上升溶解度下降原溶於液相中的丙烯跑至氣相，因氣液質傳阻力難以參與環氧化反應，所以進行反應必須更多的丙烯。依勒沙特列原理(Le Chatelier's principle)，化學平衡是動態平衡，如果改變影響平衡的一個因素，平衡就向能夠減弱這種改變的方向移動，以抗衡該改變。所以丙烯量增加也會加速環氧化反應速率，但過多的丙烯在製程上會使成本上升，也會有工安問題，所以必須找出最適當的 $C_3H_6/TBHP$ 莫耳比。

表 3.4 $C_3H_6/TBHP$ 莫耳比對丙烯環氧化反應的影響

$C_3H_6/TBHP$ 莫耳比	產率(%)	轉化率(%)	選擇率(%)
6	41.00	74.20	55.26
12	70.50	83.23	84.71
18	79.20	91.19	86.85
24	86.28	96.43	89.47
30	86.30	99.36	86.86

由表 3.4 製成圖 3.4 明顯發現，在同樣條件下隨著丙烯量增加轉化率隨著上升，表示反應速率上升，符合勒沙特列原理；丙烯量與選擇率的關係發現，隨著丙烯量增加，選擇率也增加，當丙烯與 TBHP 莫耳比超過 12 時，選擇率趨勢開始平緩，表示當丙烯與 TBHP 莫耳比超過 12 丙烯便足夠進行反應，表示丙烯濃度對環氧化反應是零級反應。選擇率上升表示副產物減少，但由於這兩個副產物 1-tert-Butoxy-2-methoxyethane、Di-sec-butyl ether，無法購得標準品，無法精準定量，但可以利用氣相層析儀偵測出來的副產物面積與內標面積看出彼此關係趨勢，在此研究有三個主要的副產物，第一個為 TBA、第二個為 1-tert-Butoxy-2-methoxyethane，在圖 3.5 中標示為 A、第三個為 Di-sec-butyl ether 在圖 3.5 中標示為 B，圖 3.5 看出副產物的量隨著丙烯量增加而減少，當丙烯/TBHP 莫耳比大於 12，副產物的減少趨勢開始慢慢減緩。

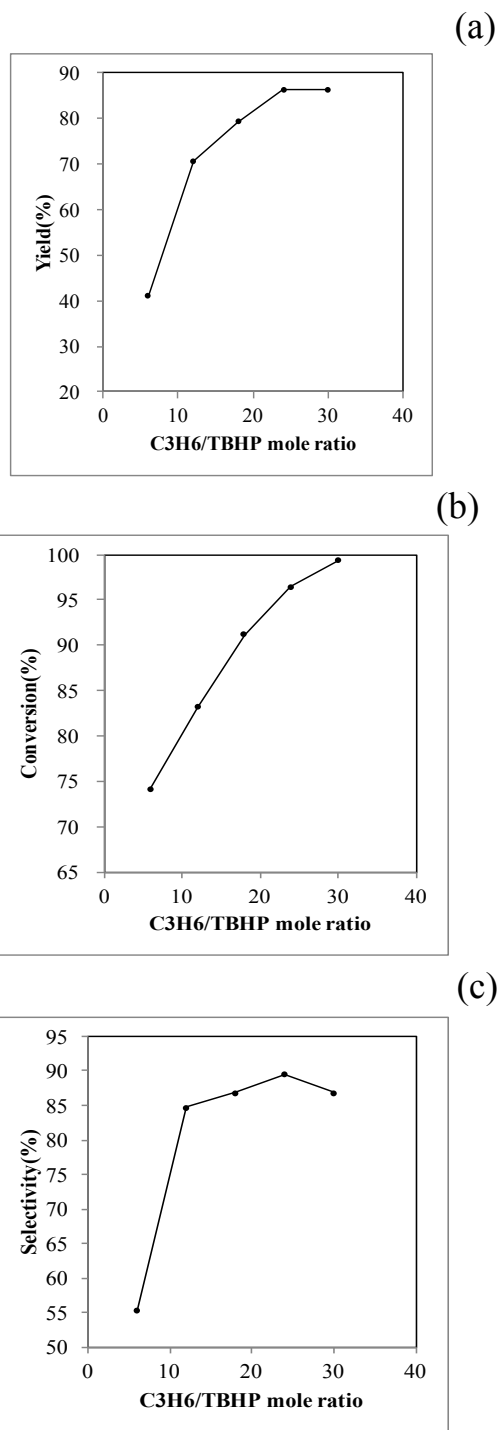


圖 3.4 丙烯量改變對丙烯環氧化反應的影響(a)對產率的影響(b)對轉化率的影響(c)對選擇率的影響

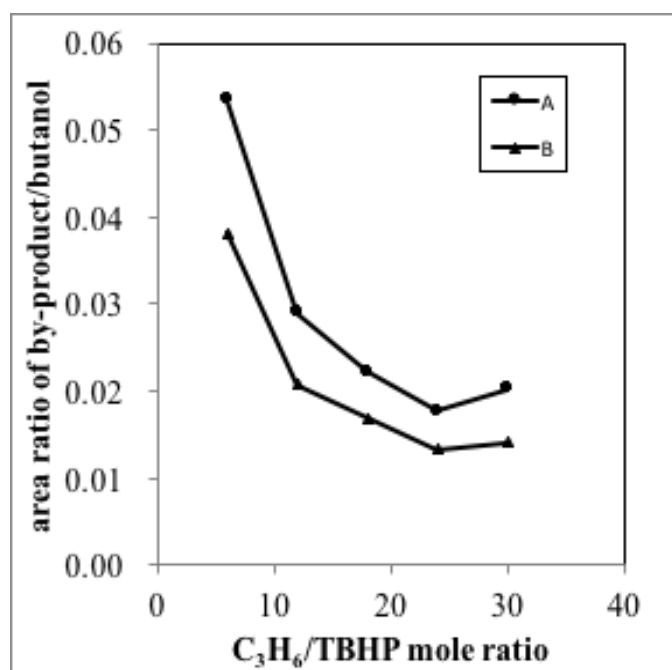
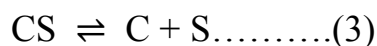
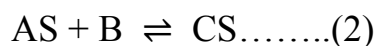


圖 3.5 副產物與丙烯量的關係圖

3.2.5 進行動力學分析

進行環氧化反應時，反應物均置於反應器中進行，當反應全部取出再進行分析，因此本反應系統屬於批次反應(batch reactor)。為了保持系統恆溫，我們使用小量的 TBHP(10wt% in TBA)，使用過量的丙烯，利用觸媒的吸附行為推導出速率方程式如下所示。



其中 A : TBHP B : C₃H₆ C : PO

$$\because \text{Step(2) is rate limiting step} \Rightarrow -r_2 = k_2 \theta_A C_B \dots\dots\dots(4)$$

$$\because \text{Step (1)} \Rightarrow K_1 = \frac{C_A(1-\sum \theta)}{\theta_A} \Rightarrow \theta_A = K_1 C_A (1 - \sum \theta) \dots\dots\dots(5)$$

$$\because \text{Step (3)} \Rightarrow K_3 = \frac{C_C(1-\sum \theta)}{\theta_C} \Rightarrow \theta_C = \frac{C_C(1-\sum \theta)}{K_3} \dots\dots\dots(6)$$

$$\theta_A + \theta_C = \sum \theta = K_1 C_A (1 - \sum \theta) + \frac{C_C(1-\sum \theta)}{K_3}$$

$$\Rightarrow (1 - \sum \theta) = \frac{1}{1 + K_1 C_A + \frac{C_C}{K_3}} \dots\dots\dots(7)$$

將(7)帶入(5)，將(5)帶入(4)

$$\Rightarrow -r_2 = \frac{k_2 K_1 C_A C_B}{1 + K_1 C_A + \frac{C_C}{K_3}}, \text{ Let } k_2 K_1 = k$$

$$\Rightarrow -r_2 = \frac{kC_A C_B}{1 + K_1 C_A + \frac{C_C}{K_3}}$$

$$\because \theta_A \gg \theta_C \therefore 1 + K_1 C_A + \frac{C_C}{K_3} \approx 1 + K_1 C_A$$

$$\Rightarrow -r_2 = \frac{kC_A C_B}{1 + K_1 C_A}$$

速率方程式、環氧化反應主反應式如下：



$$\text{Rate equation : } -r_A = \frac{kC_A C_B}{1 + KC_A}$$

其中 A : TBHP

B : Propylene

\(\therefore\) 本反應系統為 Batch system

\(\therefore\) Design equation 為

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

將 design equation 帶入 rate equation

$$\Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = \frac{kC_A C_B}{1 + KC_A}$$

$$\Rightarrow -\frac{dt}{dC_A} = \frac{1}{kC_A C_B} + \frac{KC_A}{kC_A C_B}$$

Let $kC_B = k'$

$$\Rightarrow -dt = \left(\frac{1}{k' C_A} + \frac{KC_A}{k' C_A} \right) dC_A$$

$$\Rightarrow \int_0^t dt = \int_{C_{A0}}^{C_A} \left(\frac{1}{k' C_A} + \frac{K C_A}{k' C_A} \right) dC_A$$

$$\Rightarrow t = \frac{1}{k'} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} + \frac{K}{k'} (C_{A0} - C_A)$$

$$\because C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$\Rightarrow t = \frac{1}{k'} \ln \frac{1}{1 - X} + \frac{K}{k'} (C_{A0} X)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - X} = k' - K C_{A0} \frac{X}{t}$$

將 $\frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - X}$ 對 $\frac{X}{t}$ 作圖得到斜率以及截距分別可求得 K 以及 k' ，

如表 3.5 及 3.6。再以阿瑞尼斯(Arrhenius)方程式求得活化能，將 $\ln k$

與 $1/T$ 作圖求得活化能 E_a 。阿瑞尼斯方程式如下：

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

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

其中 k ：反應速率常數 A ：頻率因子

E_a ：活化能 (J/mole) T ：絕對溫度 (K)

R ：理想氣體常數 8.314 (J/mole·K)

圖 3.7 中直線的斜率代表 $-E_a/R$ ，截距為 $\ln A$ ，進而計算反應之活化能 E_a 。

利用范特霍夫方程式(Van 't Hoff equation)， $\ln K$ 對 $1/T$ 作圖，可知吸附熱 ΔH 。范特霍夫方程式如下：

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

其中 K ：吸附平衡常數 ΔH ：化學吸附熱(J/mole.K)

T ：絕對溫度(K) R ：理想氣體常數 8.314 (J/mole·K)

圖 3.8 中直線的斜率代表 $-\Delta H/R$ ，進而計算反應之吸附熱 $\Delta H = -33$ kJ/mole，如表 3.6 所示。

表 3.5 以 20mmole TBHP 濃度 0.05mmole Mo(CO)₆ 觸媒濃度下改變溫

度進行動力學分析

反應溫度(°C)	t(hr)	X(%)	$1/x \cdot \ln(1/(1-x))$	x/t
105	0.5	23.95	0.5476	0.4790
	1.5	47.08	0.4243	0.3139
	2	50.34	0.3500	0.2517
110	0.5	31.70	0.7625	0.6340
	1	47.50	0.6444	0.4750
	1.5	59.60	0.6042	0.3973
115	0.5	39.00	0.9886	0.7800
	1	60.00	0.9163	0.6000
	1.5	70.0	0.8026	0.4667
120	0.5	47.32	1.2819	0.9464
	1	68.08	1.1419	0.6808
	1.5	79.00	1.0404	0.5267

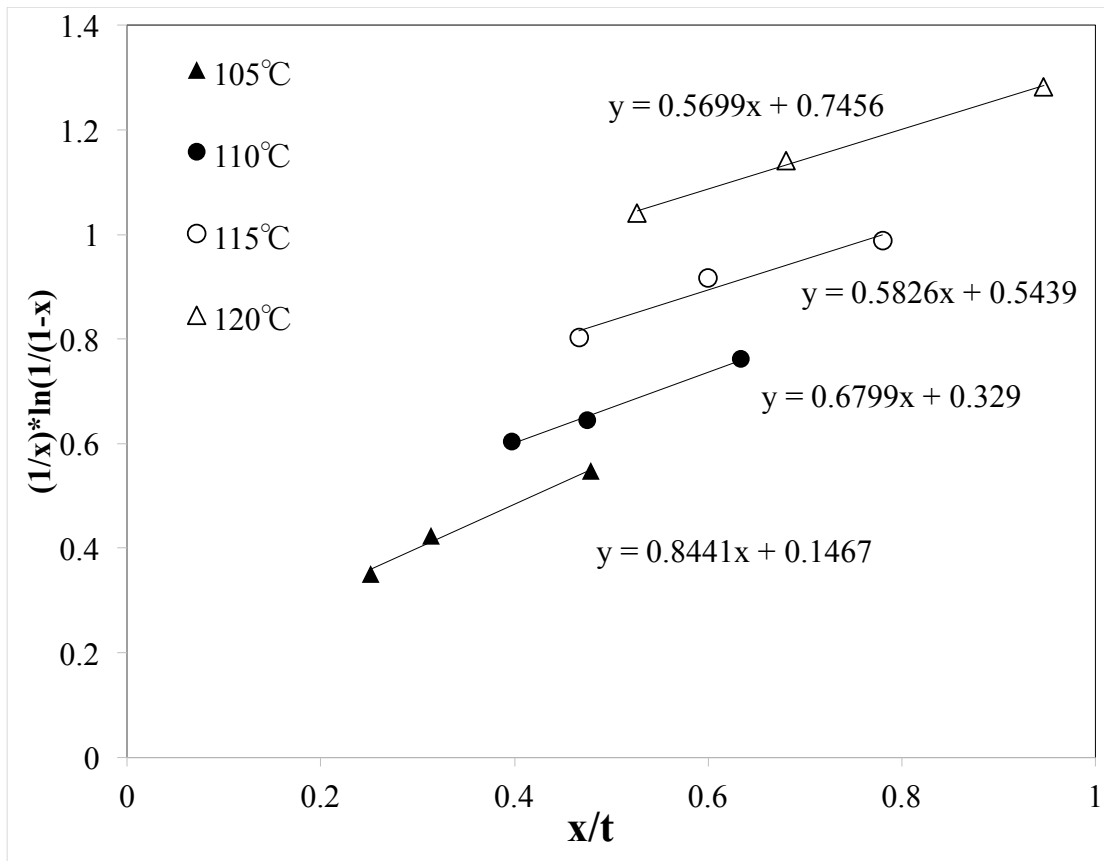


圖 3.6 以 TBHP 改變反應溫度進行動力學分析

表 3.6 不同溫度的反應速率常數、平衡常數、活化能以及吸附熱

反應溫度(°C)	k(1/hr)	K(1/M)	Ea(kJ/mole.K)	ΔH(kJ/mole.K)
105	0.00149	0.449		
110	0.00333	0.362	133	-33.0
115	0.00551	0.310		
120	0.00755	0.303		

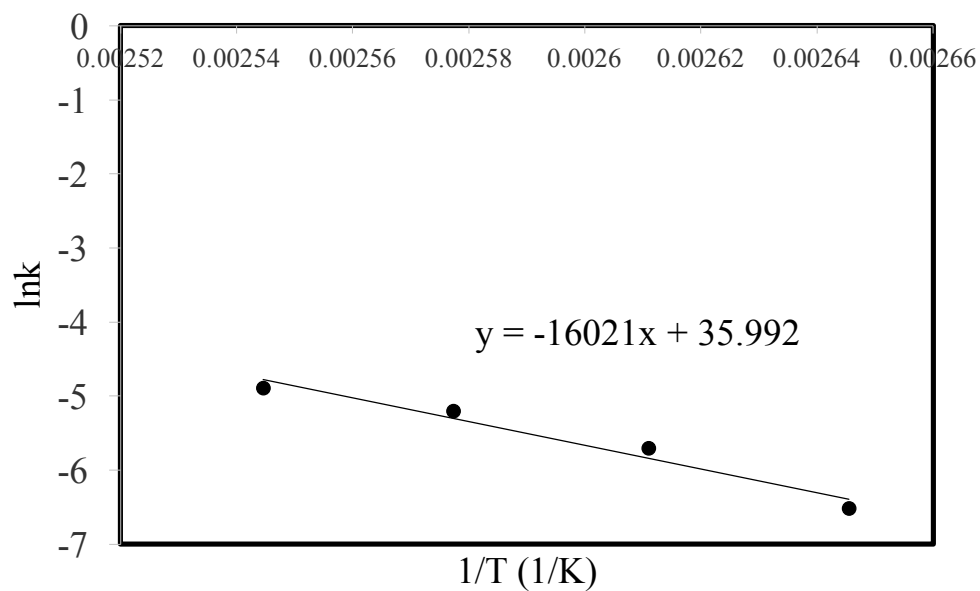


圖 3.7 以 lnk 對 1/T 作圖求得活化能

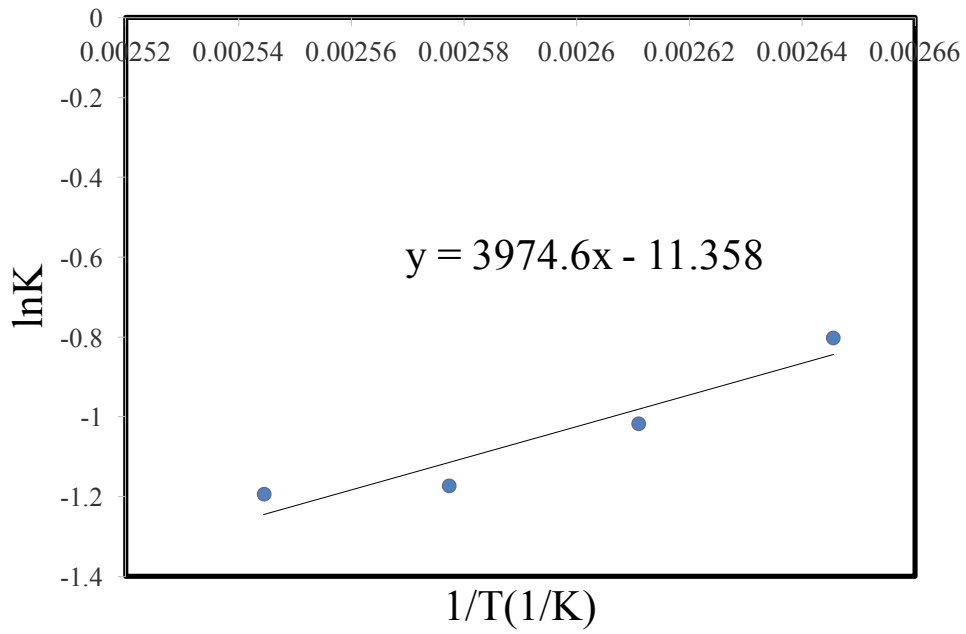


圖 3.8 以 $\ln K$ 對 $1/T$ 作圖求得吸附熱

3.3 以 70wt%TBHP in water 為氧化劑進行丙烯環氧化反應

因為純的 TBHP 極為不穩定，為了在運送或儲藏能安全，藥品商必須加些溶劑稀釋使得 TBHP 安定，一般有兩個規格，一個是 5.5M TBHP in decane，另一個為 70wt% TBHP in water。前面的討論所使用的氧化劑規格均為 5.5M TBHP in decane (無水)，比較接近工業界所使用之 TBHP，故使用之。由於 PO 遇水會開環形成丙二醇(PG)，所以在工業界生產 PO 在進料都必須避免水進入系統。但我們仍稍加討論含水 TBHP 作為氧化劑對於丙烯環氧化反應之影響。

3.3.1 改變反應溫度進行環氧化反應

在 3.2.2 的時候討論了溫度對環氧化反應的影響，前面得知溫度的控制在環氧化反應是一大課題。由於水在此反應中會造成 PO 選擇率下降最主要的原因，水分子上的未共用電子對會造成 PO 開環，使開環的 PO 變成丙二醇(PG)。我們嘗試使用此規格的含水氧化劑 TBHP，在相同條件下， $0.1\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、20mmole TBHP 反應兩小時，觀察環氧化反應的產物分佈

表 3.7 以含水 TBHP 改變溫度進行環氧化反應

反應溫度(°C)	PO 產率(%)	PG 產率(%)	轉化率(%)	PO 選擇率(%)
100	15.9	33.4	55.4	28.7
110	21.2	50.8	93.8	22.6
120	32.7	55.8	95.4	34.3

由表 3.7 與表 3.2 之比較可知使用含水 TBHP 在 PO 選擇率可以很明顯看出下降了非常多，是由於 PO 因水轉變成 PG 所致。圖 3.9 是利用氧化劑為 5.5M TBHP in decane(無水)進行環氧化反應 GC 分析之結果；圖 3.8 是利用氧化劑為 70wt% TBHP in water(有水)進行環氧化反應 GC 分析之結果。結果顯示，在同樣條件下，唯氧化劑不同，無水 TBHP 副產物(1-tert-Butoxy-2-methoxyethane (3.3min)、Di-sec-butyl ether(5.1min))面積較低以及 PG 面積較小；含水 TBHP 副產物面積明顯較大，以及 PG 峰值也明顯較大。表示系統中如果含水量大，副產物將會多，另一個就是會降低 PO 選擇率。

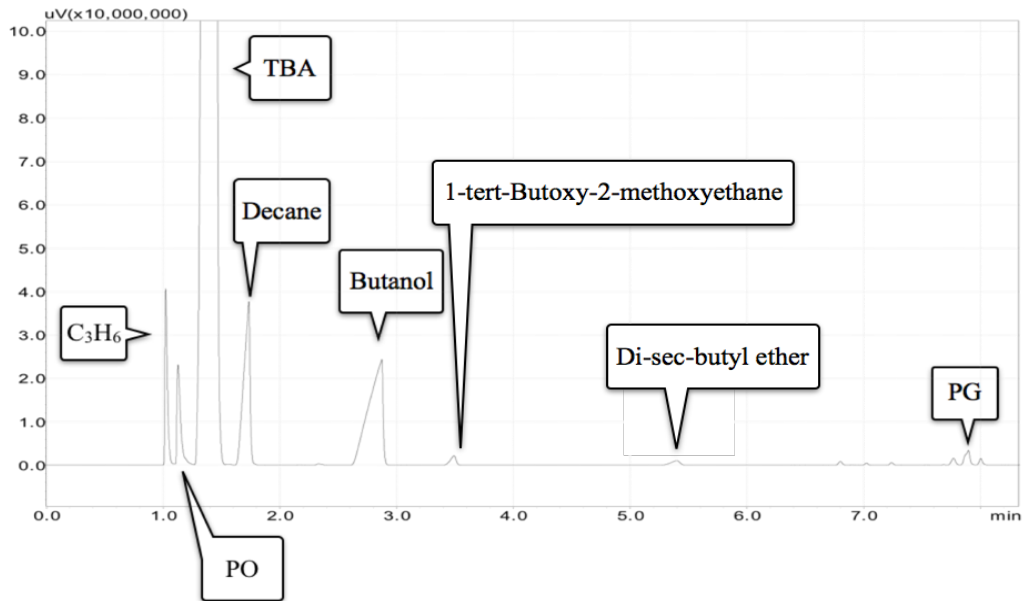


圖 3.9 氧化劑為 5.5M TBHP in decane(無水)進行環氧化反應 GC 分析之結果

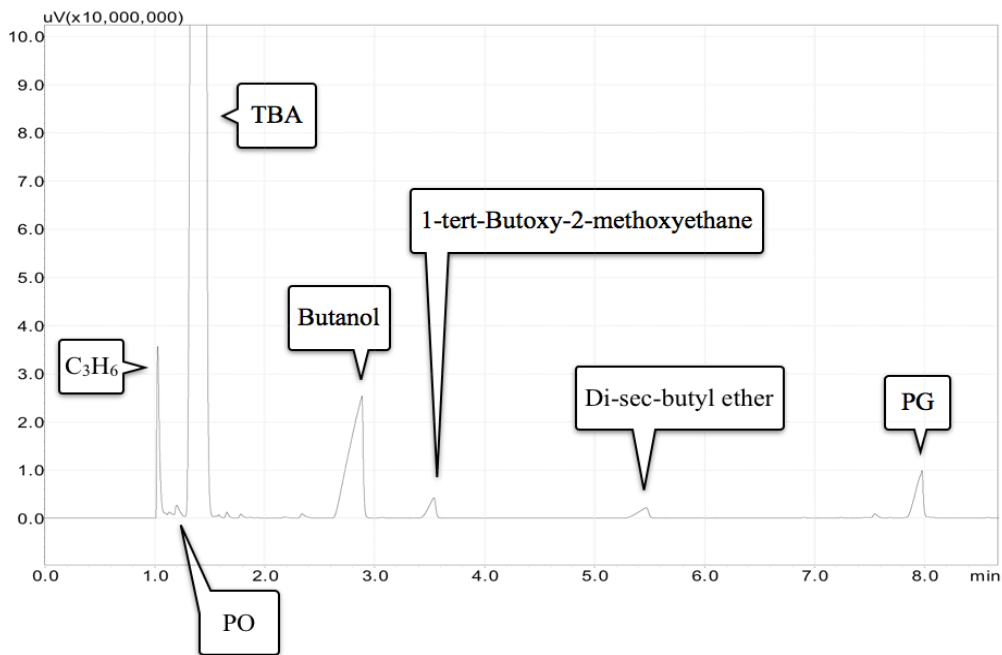


圖 3.10 氧化劑為 70wt% TBHP in water(有水)進行環氧化反應 GC 分析之結果

3.3.2 改變反應時間進行環氧化反應

增加反應時間，觀察丙烯環氧化反應產物關係，操作條件為觸媒量 0.1mmole 在反應溫度 120°C 下反應。

表 3.8 含水 TBHP 為氧化劑改變反應時間進行環氧化反應

反應時間(hr)	PO 產率(%)	PG 產率(%)	轉化率 (%)	PO 選擇率 (%)
2	32.7	55.8	95.4	34.3
4	10.4	69.5	99.8	10.4
6	1.2	81.7	99.8	1.2

由表 3.8 得知當反應時間增加時，PO 產率漸漸減少，PG 產率漸漸增加，且 TBHP 在四小時已經幾乎完全轉化，而到了六小時，相較於反應四小時，反應六小時的 PO 減少 PG 增加，表示反應器中的 PO 因為 TBHP 中的水轉變成 PG，導致選擇率下降。到這裡我們可以很明顯得到，由於想要得到 PO 產物，假如系統中有很多水，將會使生成的 PO 轉變成 PG。所以不可能再使用含水 TBHP 作為環氧化反應之氧化劑。

第四章 結論

本論文主要探討環氧丙烷/第三丁醇(PO/TBA)，及使用 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 作為觸媒進行丙烯環氧化反應，重要之研究結果敘述如下：

1. 丙烯環氧化反應最佳操作條件為 120°C 反應兩小時加入 $0.1\text{mmole Mo}(\text{CO})_6$ 下反應，得到的PO產率為91.6%，TBHP轉化率為99.09%，PO選擇率為92.43%。
2. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 觸媒需要給予一定能量後，TBHP與觸媒形成複合物結構改變才能行催化，推測是由於 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 為非極性分子，TBA是極性分子，所以導致形成複合物的時間需較高能量。故較低溫反應時間短，轉化率及產率均表現不好。建議反應溫度高約 $110\text{-}120^\circ\text{C}$ ，反應時間控制於兩小時內。
3. 觸媒濃度以及丙烯濃度十分重要，由於TBHP decomposition 和 Epoxidation 互相競爭，如果觸媒濃度太低或丙烯量太少，都將導致PO選擇率下降
4. 觸媒量約為 $200\text{ppm-}500\text{ppm}$ 最為適當。

5. 丙烯量/TBHP莫耳比大於15能有效抑制副產物產生。
6. 丙烯與TBHP之環氧化反應，其活化能為 133 (kJ/mole)。
7. 丙烯與TBHP之環氧化反應，其吸附熱為 -33 (kJ/mole)。

參考文獻

1. GB Patent 1,136,923 M. N. Sheng and G.J. Zajaczek,
2. 郭振華, “環氧丙烷發展思路研究” 氯鹼工業, 第七期, p.28-29, 1999.
3. W.F.Brill and N. Inditor, “Metal Acetylacetonate Catalyzed Epoxidation of Olefin with t-Butyl Hydroperoxide,” Journal of Organic Chemistry, 30, p. 2074-2077, 1965.
4. R.A Sheldon, “Synthetic and Mechanistic Aspects of Metal-Catalyzed Epoxidations with Hydroperoxides, “Journal of Molecular Catalysts,7 ,p.107-126,1980.
5. 趙素梅等, “環氧丙烷生產現狀及應用”, 氯鹼工業, 第 4 期, p.30-31, 1999.
6. 萬其正, “環氧丙烷”, 化工, 第 40 卷第 5 期, p.4-9, 1993.
7. US 3,829,392 A “Heterogeneous catalysts for olefin epoxidation” H. Wulff 1974
8. US 2014/0,311,019 “Tert-Butyl Hydroperoxide as Diesel Additive” Sven Gutewort, 2014
9. US 3,351,635 “Epoxidation Process” John Kollar, June 1967
10. “Synthesis and catalytic Application of Monomeric Organomolybdenum Complex” Jin Zhao, 2005 Ph.D. Dissertation. Technischen Universitat Munchen
11. Explosive hazards of Tertiary Butyl Hydroperoxide, J. Verhoeff, I. Chem. E. Symposium Series No. 58, 3/T-1 to T-12
12. “Epoxidation of Propylene on Ti/SiO₂ Catalysts Prepared by Chemical Vapor Deposition” Kuo-Tseng Li * and I-Chun Chen Department of Chemical Engineering, Tunghai University, Taichung, Taiwan, ROC Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41 (16), pp 4028–4034
13. G. Sienel, R. Rieth and K. T. Rowbottom, Ullmann’s Encyclopedia of Organic Chemicals, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

14. M.N.Sheng and J.G.Zajacek, "Hydroperoxide Oxidation Catalyzed by Metals. III. Epoxidation of Dienes and Olefins with Functional Groups, "Journal of Organic Chemistry, 42, p.1839-1843,1970."
15. Dietmar Kahlich, Uwe Wiechern, Jörg Lindner "Propylene Oxide" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002 by Wiley-VCH, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a22_239 Article Online Posting Date: June 15, 2000
16. US 4,703,027 "Molybdenum/alkali metal/ethylene glycol complexes useful as epoxidation catalysts" Edward T. Marquis, John R. Sanderson, Kenneth P. Keating, October 1987
17. US 4,758,681 "Method of making molybdenum/alkylene glycol complexes useful as epoxidation catalysts" Edward T. Marquis, Howard F. Payton, October 1988
18. US 5,107,067 "Catalytic reaction of propylene with tertiary butyl hydroperoxide" Edward T. Marquis, Kenneth P. Keating, John R. Sanderson, William A. Smith, April 1992
19. EP 0,584,956 A2 "Preparation of monoepoxides and tert butyl alcohol using Regenerated catalyst" Edward T. marquis, Allen Meyer, July 1993.
20. US 5,128,492 "Precipitation of Molybdenum" William A. Smith, Robert A. Meyer, Edward T. Marquis, July 1992.
21. US 5,107,067 "Catalytic Reaction of Propylene with Tertiary Butyl Hydroperoxide" Edward T. Marquis, Kenneth P. Keating, J. R. Sanderson, W. A. Smith, Texaco Inc, May 12,1989.
22. "The Production of Propene Oxide" Catalytic Processes and Recent Developments" T. A. Nijhuis, M. Makkee, J. A. Moulijn, B. M. Weckhuysen, Ind. Eng. Chem. Res. 45 3447-3459, 2006
23. US 5,196,597, "Oxidation of Isobutane to Tertiary Butyl Hydroperoxide" R. N. Cochran, Shaw-Chan Lin, Arco Chemical Company, March 23, 1993.
24. US 5,093,906, "Removal of Acid Contaminants from Tertiary Butyl Hydroperoxide" E. Marquis, J. R. Sanderson, R. A. Meyer, Texaco Chemical Company, March 3, 1992.
25. US 3,907,902 "Method for the production of Tertiary-Butyl hydro-

- peroxide” H. R. Grane, Atlantic Richfield Company, September 23, 1975.
26. US 5,395,980 “Isobutane Oxidation” M A. Muller, Shaw-Chan, Texaco Chemical Company, March 7, 1995.
 27. Dow Report “Propylene Oxide” KIRK-OTHMER REPORT
 28. US 5,107,067 “CATALYTIC REACTION OF PROPYLENE WITH TERTIARY BUTYL HYDROPEROXIDE, Edward T. Marquis, Kenneth P. Keating; John R. Sanderson; William A. Smith, Texaco Chemical Company, April 21, 1992.
 29. US. Pat. 5,354,430, “Staged Purification of Contaminated Propylene Oxide” W. K. Culbreth, Y. H. Sheu, R. A. D. G. Potttratz, Texaco Chemical Company, Oct. 11, 1994/
 30. “Guidelines for the Distribution of Propylene Oxide” Rev. 2 July 2009, Propylene Oxide/Propylene Glycols Cefic Sector Group.
 31. A Guide To Glycols, Form No. 117-00991-89, Dow Chemical U.S.A., Midland, Mi., 1981.