

私立東海大學化學工程研究所

碩士論文

指導教授：李國禎 博士

對二甲苯氧化成對苯二甲酸之觸媒的研究



研究生：周佩青 撰

中華民國九十七年七月

摘要

本論文目的在於篩選適當的觸媒將對二甲苯氧化成對苯二甲酸，目前於工業界所使用的對苯二甲酸氧化觸媒仍是以 Co-Mn-Br 系統為主，因此我選用 CoBr_2 、 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 、 MnBr_2 及 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 來組成反應所需的 Co-Mn-Br 觸媒系統。

改變 Br/Co 之莫耳比(2 至 4)、改變反應物與溶劑(醋酸)之重量比($\text{HOAc}/(\text{PX})$)(6/1、3/1)，和改變觸媒莫耳數，來探討此些變數對反應物之轉化率及產物之生成率的影響。

實驗結果顯示，使用 CoBr_2 、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 、 MnBr_2 、 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 為組成之觸媒，在 170 °C 下，其產率雖可達到 90%，但在此溫度下易過度氧化，造成產物、中間產物及溶劑的消耗。而在以 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 替代 MnBr_2 ，以 CoBr_2 、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 為組成之觸媒，其對二甲苯產率隨著 Br/Co 莫耳比之增加而增加，在 150 °C 及 10atm 下，當其組成為 $\text{HOAc}/(\text{PX})=3/1$ (重量比)， $\text{Co}/\text{Mn}/\text{Br}=1/1/4$ 時，具有不錯的催化效力，其最佳的對苯二甲酸產率在 95% 以上。

Abstract

In this thesis, para-xylene was oxidized with O₂ to produce terephthalic acid (TPA) in liquid-phase (acetic acid) over cobalt-manganese-bromine catalyst system (cobalt acetate, cobalt bromine, manganese acetate, manganese bromine, manganese bromide tetrahydrate).

A variety of reaction conditions were investigated, including the ratio of bromide to cobalt, the mass ratio of acetic acid (HOAc) to para-xylene (PX) and the amount of catalyst.

Experimental results showed that the yield of TPA (terephthalic acid) was more than 90% at 170 °C when CoBr₂ · Co(OAc)₂ · MnBr₂ · Mn(OAc)₂ were used as catalyst, but the main product, intermediates and solvent were converted to CO_x at 170 °C. Therefore, manganese bromine tetrahydrate was used to replace manganese bromine.

We observed that the production of TPA (terephthalic acid) increased with the increase of Br/Co ratio. The MnBr₂ · 4H₂O ·

CoBr₂ and Co(OAc)₂ catalyst with a Co/Mn/Br molar ratio of 1/1/4 , (HOAc)/(PX)=3/1(weight), and reaction condition of 150 and 10 atm, showed the best efficiency to catalyze the reaction. The maximum yield of the main product TPA(terephthalic acid) obtained was more than 95%.

誌謝

兩年的研究所生涯，終於告一段落了，回想剛開始，對課程的不適應，對實驗方向感到茫然。如今，終於有了一點小小的成果，除了能夠熟捻的使用扳手、螺絲起子等工具外，就是完成了這本論文，而我能夠順利的完成這本論文，真的要感謝許多幫助我的人。

首先最要感謝的是，我的指導教授李國禎老師，謝謝老師這兩年來對我的指導，謝謝老師在我實驗遇到瓶頸，在我論文寫作進度停滯的時候，給予我方向及建議。

感謝口試委員王奕凱老師及吳榮宗老師，對於我的實驗給予的肯定，讓我覺得這兩年的努力是很值得的，也謝謝老師指正論文內容的缺失，使得本論文能夠更完整。

正妮、小豪謝謝你們的幫忙，恭喜我們順利的走過這兩年，謝謝學弟正宇、盛宇、勇成及伯勳的幫助，另外要感謝 203 及 204 實驗室提供實驗所需之儀器。

最後要感謝我的家人，給予我的支持及鼓勵，因為有你們我才能堅持走到最後，謹以此論文獻給我的家人。

目錄

摘要.....	I
Abstract	II
誌謝.....	IV
目錄.....	V
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XII
第一章 緒論.....	1
1-1 研究背景與動機.....	1
1-2 研究目的.....	5
第二章 文獻回顧.....	6
2-1 前言.....	6
2-2 氧化反應.....	8
2-3 過渡金屬/溴離子觸媒.....	9
2-4 反應動力學.....	10
2-4-1 影響動力學之條件.....	10
2-4-2 反應機構.....	12
2-4-3 連續式反應公式推導.....	15

2-5	H ₂ O 的影響	16
第三章	實驗系統	17
3-1	實驗藥品	17
3-2	高效能液相層析法 (HPLC)	19
3-3	FTIR.....	21
3-4	紫外光/可見光光譜分析儀	22
3-5	實驗裝置及步驟.....	23
3-6	烘箱溫度設定	26
3-7	產物分析	27
3-7-1	高效能液相層析儀.....	27
3-7-2	定性分析.....	28
3-7-3	定量分析 (內部標準法)	29
3-7-4	FTIR 分析	33
3-7-5	UV-Vis 分析.....	35
第四章	實驗結果與討論.....	39
4-1	溫度、壓力之選擇	39
4-2	觸媒篩選	40
4-2-1	改變 Co/Mn 莫耳比之動力學評估	48
4-3	改變觸媒組成	53
4-4	改變觸媒比例的影響	63

4-5 改變觸媒濃度的影響.....	73
4-5-1 改變觸媒濃度之動力學評估.....	78
第五章 結論與建議.....	83
5-1 結論.....	83
5-2 建議.....	85
參考文獻.....	86
附錄.....	89

圖目錄

圖 1-1 對二甲苯產製對苯二甲酸流程圖(Amoco 製程).....	4
圖 1-2 Amoco 製程產製 PTA 之氧化化學反應.....	4
圖 2-1 PX 氧化反應過程示意圖.....	6
圖 2-2 氧化反應之動力學模型.....	12
圖 3-1 PX 氧化反應裝置圖.....	23
圖 3-2 PX (p-xylene)之校正曲線.....	30
圖 3-3 TALD (p-tolualdehyde)之校正曲線.....	30
圖 3-4 PT (p-toluic acid)之校正曲線.....	31
圖 3-5 TA (terephthaldicarboxaldehyde)之校正曲線.....	31
圖 3-6 4-CBA (4-carboxybenzaldehyde)之校正曲線.....	32
圖 3-7 TPA (Terephthalic Acid)之校正曲線.....	32
圖 3-8 純 TPA 之 FTIR 圖.....	34
圖 3-9 w(HOAc)/w(PX)=3/1 , Br/Co=4 (MnBr ₂ 4H ₂ O、CoBr ₂ 、成份為 4.5×10 ⁻⁴ mole-4.5×10 ⁻⁴ mole) , O ₂ (10 atm) , 反應 9 小時產生之固體產物所得之 FTIR 圖.....	34
圖 3-10 MnBr ₂ 之 UV-VIS 圖.....	36
圖 3-11 MnBr ₂ 4H ₂ O 之 UV-VIS 圖.....	36

圖 3- 12	學長使用之 MnBr_2 之 UV-VIS 圖	37
圖 4- 1	Rxn time =3hr , Co/Mn/Br=1/1/4 , (HOAc)/(PX)=3/1 , $\text{O}_2(10\text{atm})$, 不同反應溫度下之反應結果.....	44
圖 4- 2	Rxn time =3hr , Co/Mn/Br=1/2/4 , (HOAc)/(PX)=3/1 , $\text{O}_2(10\text{atm})$, 不同反應溫度下之反應結果.....	45
圖 4- 3	Rxn time =3hr , Co/Mn/Br=1/3/4 , (HOAc)/(PX)=3/1 , $\text{O}_2(10\text{atm})$, 不同反應溫度下之反應結果.....	45
圖 4- 4	170°C , $\text{O}_2(10\text{atm})$, (HOAc)/(PX)=4/1 , Co/Mn/Br=1/1/4 (CoBr_2 、 MnBr_2 分別為 $2.25 \times 10^{-4}\text{mole}$ - $2.25 \times 10^{-4}\text{mole}$) , 之反 應結果	46
圖 4- 5	170°C , $\text{O}_2(10\text{atm})$, (HOAc)/(PX)=4/1 , Co/Mn/Br=1/2/4 (Co(OAc)_2 、 MnBr_2 分別為 $1.5 \times 10^{-4}\text{mole}$ - $3.0 \times 10^{-4}\text{mole}$) , 之 反應結果.....	47
圖 4- 6	對二甲苯氧化成對苯二甲酸之反應機構.....	48
圖 4- 7	170°C , $\text{O}_2(10\text{atm})$, (HOAc)/(PX)=4/1 , Co/Mn/Br=1/1/4 (CoBr_2 、 MnBr_2 分別為 $2.25 \times 10^{-4}\text{mole}$ - $2.25 \times 10^{-4}\text{mole}$) , 各成 份理論值與實驗值之比較	51
圖 4- 8	170°C , $\text{O}_2(10\text{atm})$, (HOAc)/(PX)=4/1 , Co/Mn/Br=1/2/4 (Co(OAc)_2 、 MnBr_2 分別為 $1.5 \times 10^{-4}\text{mole}$ - $3.0 \times 10^{-4}\text{mole}$) , 各	

成份理論值與實驗值之比較.....	52
圖 4- 9 Rxn time=6hr , 150 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=2 不同溴離子來源下所得到的產物各成份之產率.....	55
圖 4- 10 Rxn time =3hr , 110 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 不同溴離子來源下所得到的產物各成份之產率.....	57
圖 4- 11 Rxn time=3hr , 120 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 不同溴離子來源下所得到的產物各成份之產率.....	59
圖 4- 12 Rxn time =3hr , 130 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 不同溴離子來源下所得到的產物各成份之產率.....	61
圖 4- 13 不同 Br/Co 比在相同反應時間下得到的產物各成份產率圖.....	64
圖 4- 14 (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=2(MnBr ₂ 4H ₂ O、 Co(OAc) ₂)....	66
圖 4- 15 (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=3(CoBr ₂ MnBr ₂ 4H ₂ O Co(OAc) ₂ 分別為 1.125×10 ⁻⁴ mole-2.25×10 ⁻⁴ mole-1.125×10 ⁻⁴ mole) , O ₂ (10 atm)之反應結果.....	67
圖 4- 16 (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4(MnBr ₂ 4H ₂ O、 CoBr ₂ 分別為 2.25×10 ⁻⁴ mole-2.25×10 ⁻⁴ mole) , O ₂ (10 atm)之反應結果.....	68
圖 4- 17 不同比例的觸媒組合 , PX 轉化率隨時間的變化圖.....	70
圖 4- 18 不同比例的觸媒組合 , TALD 產率隨時間的變化圖.....	70
圖 4- 19 不同比例的觸媒組合 , PT 產率隨時間的變化圖.....	71

圖 4- 20	不同比例的觸媒組合，TA 產率隨時間的變化圖	71
圖 4- 21	不同比例的觸媒組合，4-CBA 產率隨時間的變化圖	72
圖 4- 22	不同比例的觸媒組合，TPA 產率隨時間的變化圖	72
圖 4- 23	w(HOAc)/w(PX)=3/1 , Br/Co=4 (MnBr ₂ 4H ₂ O、 CoBr ₂ 分別為 4.5×10 ⁻⁴ mole-4.5×10 ⁻⁴ mole) , O ₂ (10 atm)之反應結果....	74
圖 4- 24	不同觸媒濃度下，PX 轉化率隨時間的變化圖	75
圖 4- 25	不同觸媒濃度下，TALD 產率隨時間的變化圖	75
圖 4- 26	不同觸媒濃度下，PT 產率隨時間的變化圖	76
圖 4- 27	不同觸媒濃度下，TA 產率隨時間的變化圖	76
圖 4- 28	不同觸媒濃度下，4-CBA 產率隨時間的變化圖	77
圖 4- 29	不同觸媒濃度下，TPA 產率隨時間的變化圖	77
圖 4- 30	(HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4(MnBr ₂ 4H ₂ O、 CoBr ₂ 分別為 2.25×10 ⁻⁴ mole-2.25×10 ⁻⁴ mole) , O ₂ (10 atm) , 各成份理論值與實驗值之比較.....	80
圖 4- 31	(HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4(MnBr ₂ 4H ₂ O、 CoBr ₂ 分別為 4.5×10 ⁻⁴ mole-4.5×10 ⁻⁴ mole) , O ₂ (10 atm) , 各成份理論值與實驗值之比較.....	81

表目錄

表 3-1	藥品等級與製造廠商一覽表.....	17
表 3-2	實驗氣體.....	18
表 3-3	實驗設備.....	18
表 3-4	各物質之性質.....	26
表 3-5	各成份在 HPLC 中的滯留時間.....	28
表 4-1	醋酸與反應物重量比(HOAc)/(PX)=3/1 與觸媒之用量.....	42
表 4-2	醋酸與反應物重量比(HOAc)/(PX)=4/1 與觸媒之用量.....	42
表 4-3	Rxn time =3hr , 110 , (HOAc)/(PX)=3/1 , O ₂ (10atm) , 不同 Co/Mn/Br 莫耳比之反應結果.....	43
表 4-4	Rxn time =3hr , 130 , (HOAc)/(PX)=3/1 , O ₂ (10atm) , 不同 Co/Mn/Br 莫耳比之反應結果.....	43
表 4-5	Rxn time =3hr , 150 , (HOAc)/(PX)=3/1 , O ₂ (10atm) , 不同 Co/Mn/Br 莫耳比之反應結果.....	44
表 4-6	170°C , O ₂ (10atm) , (HOAc)/(PX)=4/1 , Co/Mn/Br=1/1/4 (CoBr ₂ 、MnBr ₂ 分別為 2.25×10 ⁻⁴ mole - 2.25×10 ⁻⁴ mole) , 之反 應結果.....	46

表 4- 7	170°C , O ₂ (10atm) , (HOAc)/(PX)=4/1 , Co/Mn/Br=1/2/4 (Co(OAc) ₂ 、 MnBr ₂ 分別為 1.5×10 ⁻⁴ mole -3.0×10 ⁻⁴ mole) , 之反應結果.....	47
表 4- 8	Rxn time =3hr , 110 , O ₂ (10atm) , (HOAc)/(PX)=3/1 , 不同 Co/Mn/Br 莫耳比之反應數率常數值	49
表 4- 9	170°C , O ₂ (10atm) , (HOAc)/(PX)=4/1 , 不同 Co/Mn/Br 莫耳比之反應數率常數值	49
表 4- 10	170°C , O ₂ (10atm) , (HOAc)/(PX)=4/1 , Co/Mn/Br=1/1/4 (CoBr ₂ 、 MnBr ₂ 分別為 2.25×10 ⁻⁴ mole - 2.25×10 ⁻⁴ mole) , 之理論結果	50
表 4- 11	170°C , O ₂ (10atm) , (HOAc)/(PX)=4/1 , Co/Mn/Br=1/2/4 (Co(OAc) ₂ 、 MnBr ₂ 分別為 1.5×10 ⁻⁴ mole -3.0×10 ⁻⁴ mole) , 之理論結果	50
表 4- 12	醋酸與反應物重量比(HOAc)/(PX)=3/1 與觸媒之用量	53
表 4- 13	醋酸與反應物重量比(HOAc)/(PX)=3/1 與觸媒之用量	53
表 4- 14	Rxn time =6hr , 150 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=2 (MnBr ₂ 、 Co(OAc) ₂ 、 MnBr ₂ 4H ₂ O 分別為 2.25×10 ⁻⁴ mole-2.25×10 ⁻⁴ mole- 2.25×10 ⁻⁴ mole) , O ₂ (10 atm)之反應結果	55

- 表 4- 15 Rxn time = 6hr , 150 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=2 (MnBr₂, Co(OAc)₂, MnBr₂ · 4H₂O 分別為 2.25×10⁻⁴ mole-2.25×10⁻⁴ mole- 2.25×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm) , 不同溴離子來源下之轉化率、選擇率、產率56
- 表 4- 16 Rxn time = 3hr , 110 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 (Mn Br₂, CoBr₂, MnBr₂ · 4H₂O 分別為 4.5×10⁻⁴mole-4.5×10⁻⁴ mole- 4.5×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm)之反應結果.....57
- 表 4- 17 Rxn time =3hr , 110 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 (Mn Br₂, CoBr₂, MnBr₂ · 4H₂O 分別為 4.5×10⁻⁴mole-4.5×10⁻⁴ mole- 4.5×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm) , 不同溴離子來源下之轉化率、選擇率、產率58
- 表 4- 18 Rxn time =3hr , 120 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 (MnBr₂, CoBr₂, MnBr₂ · 4H₂O 分別為 4.5×10⁻⁴mole-4.5×10⁻⁴ mole- 4.5×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm)之反應結果.....59
- 表 4- 19 Rxn time =3hr , 120 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 (MnBr₂, CoBr₂, MnBr₂ · 4H₂O 分別為 4.5×10⁻⁴mole-4.5×10⁻⁴ mole- 4.5×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm) , 不同溴離子來源下之轉化率、選擇率、產率.....60

表 4- 20	Rxn time =3hr , 130 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 (MnBr ₂ 、CoBr ₂ 、 MnBr ₂ 4H ₂ O 分別為 4.5×10 ⁻⁴ mole-4.5×10 ⁻⁴ mole-4.5×10 ⁻⁴ mole) , O ₂ (10 atm)之反應結果.....	61
表 4- 21	Rxn time =3hr , 130 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 (MnBr ₂ 、CoBr ₂ 、 MnBr ₂ 4H ₂ O 分別為 4.5×10 ⁻⁴ mole-4.5×10 ⁻⁴ mole-4.5×10 ⁻⁴ mole) , O ₂ (10 atm) , 不同溴離子來源下之轉化率、選擇率、產率	62
表 4- 22	醋酸與反應物重量比(HOAc)/(PX)=6/1 與觸媒之用量	63
表 4- 23	醋酸與反應物重量比(HOAc)/(PX)=3/1 與觸媒之用量	63
表 4- 24	(HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=2 (MnBr ₂ 4H ₂ O、 Co(OAc) ₂ 分別為 2.25×10 ⁻⁴ mole-2.25×10 ⁻⁴ mole) , O ₂ (10 atm)之反應結果..	66
表 4- 25	(HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=3(CoBr ₂ MnBr ₂ 4H ₂ O Co(OAc) ₂ 分別為 1.125×10 ⁻⁴ mole-2.25×10 ⁻⁴ mole-1.125×10 ⁻⁴ mole) , O ₂ (10 atm)之反應結果	67
表 4- 26	(HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4(MnBr ₂ 4H ₂ O、 CoBr ₂ 分別為 2.25×10 ⁻⁴ mole-2.25×10 ⁻⁴ mole) , O ₂ (10 atm)之反應結果.....	68
表 4- 27	(HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 (MnBr ₂ 4H ₂ O、 CoBr ₂ 分別為 4.5×10 ⁻⁴ mole-4.5×10 ⁻⁴ mole) , O ₂ (10 atm)之反應結果.....	74
表 4- 28	不同觸媒濃度之反應速率常數值	78

表 4- 29	(HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4(MnBr ₂ 4H ₂ O、 CoBr ₂ 分別為 2.25×10 ⁻⁴ mole-2.25×10 ⁻⁴ mole) , O ₂ (10 atm)之理論結果.....	79
表 4- 30	(HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 (MnBr ₂ 4H ₂ O、 CoBr ₂ 分別為 4.5×10 ⁻⁴ mole-4.5×10 ⁻⁴ mole) , O ₂ (10 atm)之理論結果.....	79
表 4- 31	σ 值	82

第一章 緒論

1-1 研究背景與動機

聚酯(Polyester)是指大分子鏈中的各鏈節通過酯基-CO₂-結合所形成的高分子的總稱。此等高分子都是以羧酸基與氫氧基間的聚縮合，除去水而形成的酯結合。

聚酯主要有三類：

1. 聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET, Polyethylene Terephthalate)。

PET 是經由乙二醇(ethylene glycol)和對苯二甲酸縮合聚合反應而得到，亦可由乙二醇和二甲基對苯二甲酸(Dimethyl terephthalic acid)反應得到。其具有優異化學阻抗、熱安定性、可熔塑性、抽絲與成膜性，可用於製成衣料、不織布、醫療衛生、飲料食品包裝等領域⁽¹⁾。至於 PET 在工程塑膠用途的發展，它最主要的特點是有較好的耐熱性、剛性以及較廉的價格。因為填加玻纖對 PET 之各種物性之補強效果十分良好，現在市場上作為工程塑膠用途之 PET，幾乎全部都是玻纖補強級之 PET。但是 PET 工程塑膠因為結晶速度較其它泛用工程塑膠，如耐隆、POM、PBT 等為慢，近來各公司均不遺餘力地在研究改善 PET 之結晶化速度，並且已有部份廠商推出了一些結晶速度改良之 PET 工程塑膠，預料今後

PET 工程塑膠之需求量將隨著結晶化速度之改良，而有明顯持續之成長⁽²⁾。

2. 聚對苯二甲酸丙二醇酯(PTT, Poly(trimethylene terephthalate))。

由1,3-丙二醇及對苯二甲酸直接酯化後，再經縮聚而得到，亦可由1,3-丙二醇與對苯二甲酸二甲酯(DMT)進行酯交換製得。因尺寸穩定性好、手感柔軟、有彈性易染色、良好的抗電性和抗污性，在服裝、家用服飾、地毯和工程塑膠等方面具有樂觀的發展潛力⁽³⁾。

3. 聚對苯二甲酸丁二醇酯(PBT, Polybutylene Terephthalate)。

由1,4-丁二醇與對苯二甲酸(PTA)直接酯化後，再經縮聚製得，亦可由1,4-丁二醇與對苯二甲酸二甲酯(DMT)進行酯交換製得，其具有耐熱、耐化學藥品、電性能優良等特性，主要應用於電子電器、汽車和機械等領域⁽⁴⁾。

由上述可知，對苯二甲酸為製造各類聚酯之重要單體，而PTA(Purified Terephthalic Acid, 純對苯二甲酸)最早出現在19世紀60年代的化學文獻。直到20世紀50年代，聚酯纖維(PET)製程工業化以後，才成為重要的化學品。20世紀50年代，Mid-Centry公司開發成功，用鈷、錳、溴觸媒，在連續攪拌反應器(CSTR)中，以空氣將對二甲苯(P-Xylene)氧化成對苯二甲酸，此一技術後來轉讓給

Amoco。1963 年 Amoco 開發成功用鈀觸媒，加氫去除雜質的純化方法，1965 年配合購買自 Mid-Centry 公司的氧化技術，整合為一優良、成熟、連續化、大型化的 PTA 製程，成為世界上生產 PTA 技術的主流。從此開創了以 PTA 為原料，直接與乙二醇酯化成聚酯纖維的歷史⁽⁵⁾。

Amoco 製程，以對二甲苯為原料，醋酸鈷、醋酸錳、和溴化物(如 NaBr、HBr 或四溴乙烷(BST)等)為觸媒，醋酸為溶劑，空氣為氧化劑，在一定溫度壓力下，將對二甲苯連續氧化成 CTA，經固液分離、乾燥後，存放於 CTA 儲槽，其簡化至程流程圖如圖 1-1 所示，對二甲苯的氧化化學反應方程式簡介如圖 1-2。圖 1-2 中 $k_1 \sim k_6$ 為個反應步驟的速率常數。

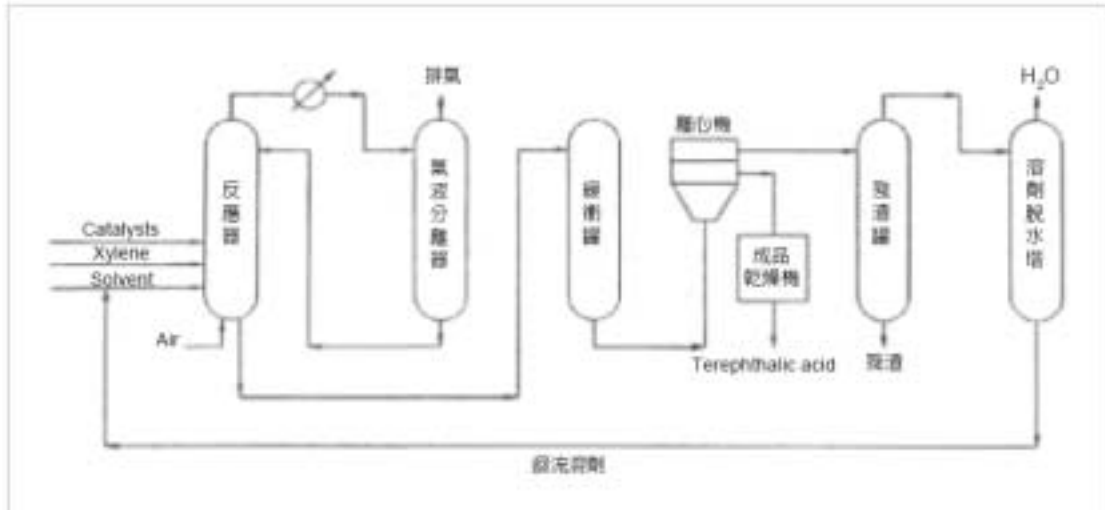


圖 1-1 對二甲苯產製對苯二甲酸流程圖(Amoco 製程)

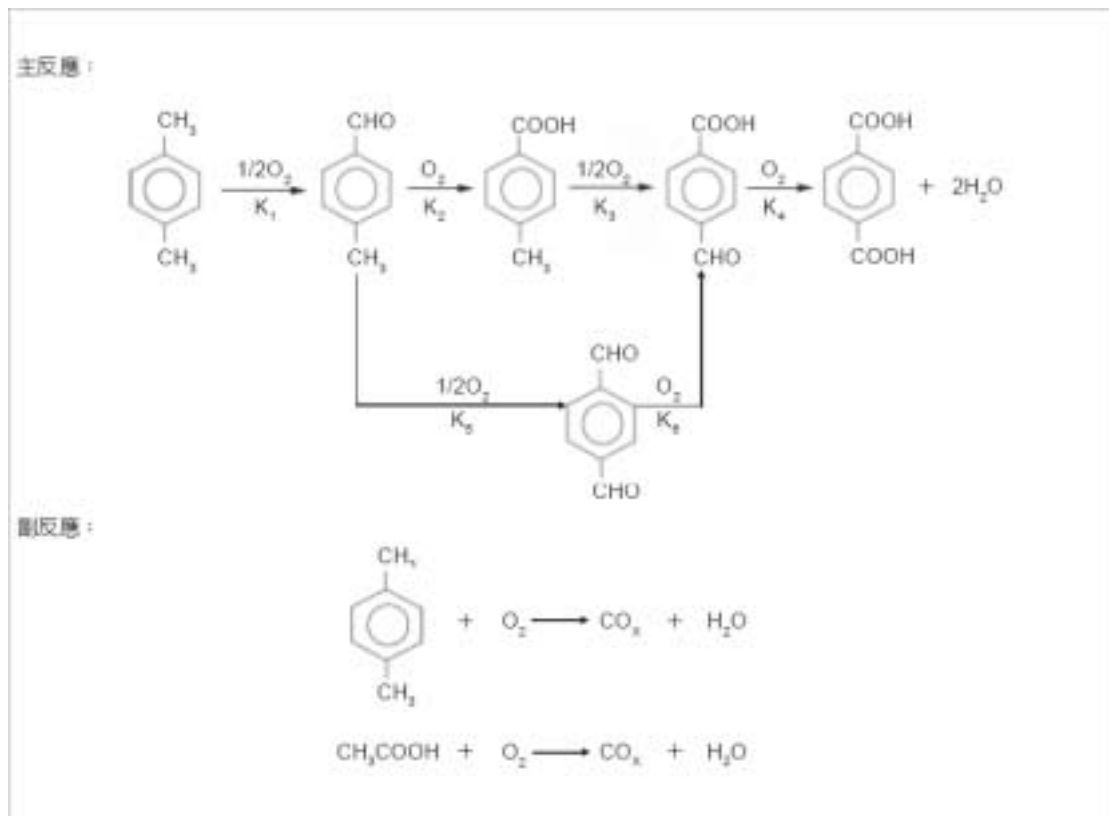


圖 1-2 Amoco 製程產製 PTA 之氧化化學反應

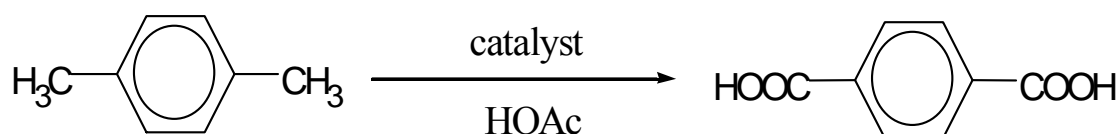
1-2 研究目的

本研究著重於在 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 、 MnBr_2 、 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 CoBr_2 等觸媒組合，在 Co/Mn 莫耳比=1/1 及改變 Br/Co 莫耳比、醋酸與反應物重量比、觸媒濃度等條件下，尋求一個較佳的反應條件，並期望能在較短的反應時間內，而達到一個較高對苯二甲酸產率的結果。

第二章 文獻回顧

2-1 前言

工業上，PTA 的合成是由對二甲苯(PX)經氧化反應與純化後，所得純度為 99.95 %以上之白色結晶粉末。總反應式如下所示⁽⁶⁾：



此反應為一個多步驟反應。有許多的中間產物，其中包括對甲基苯甲醛(TALD, p-tolualdehyde)、對甲基苯甲酸(PT, p-toluic acid)、對羧基苯甲醛(4-CBA, 4-carboxybenzaldehyde)、對苯二甲醛(TA, terephthaldicarboxaldehyde)。其連續的氧化程序如圖 2-1 所示⁽⁶⁾：

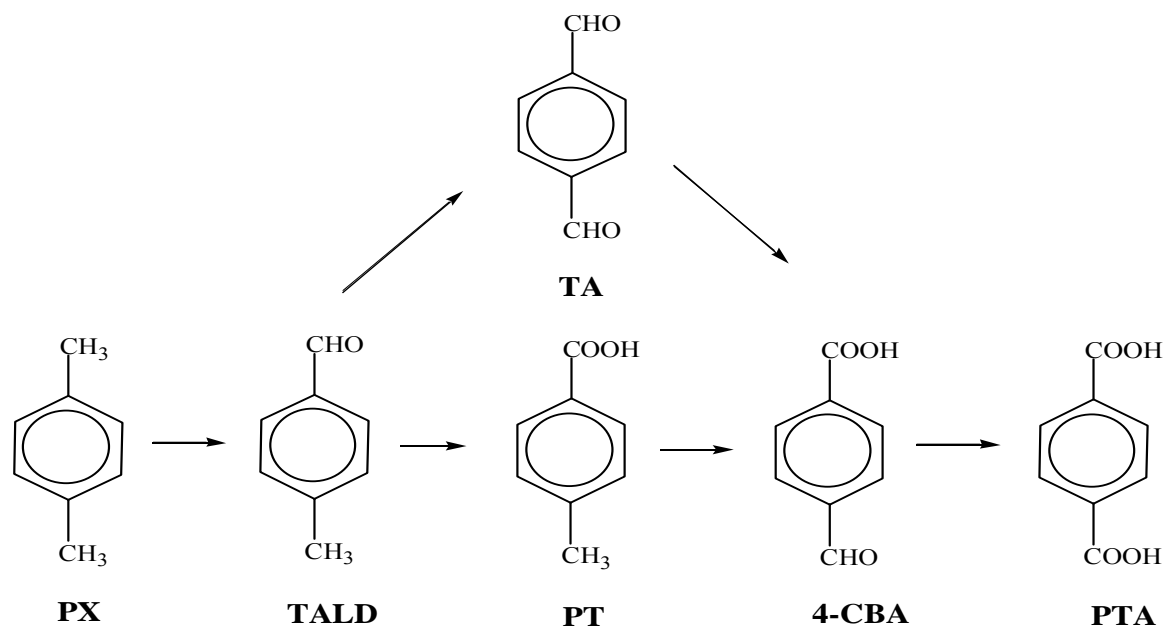


圖 2-1 PX 氧化反應過程示意圖

目前的商業化的製程，採用Co-Mn-Br催化體系，以醋酸為溶劑，在160~205 °C下用空氣氧化對二甲苯生成對苯二甲酸⁽⁷⁾。主要有美國Amoco、英國ICI和日本三井，其中後兩者屬Amoco製程的改進型。

BP-AMOCO氧化反應採用中溫、中壓、強力攪拌和低鈷錳比，反應溫度191 °C、壓力1.28MPa，催化劑鈷錳比為1:2。

日本三井氧化使用空氣氧化對二甲苯，採低溫、低壓、無強力攪拌和高鈷錳比，反應溫度186 °C、壓力1.029MPa，催化劑鈷錳比為2:1。

DUPONT-ICI同樣使用空氣氧化對二甲苯生成對苯二甲酸，其氧化反應條件為，溫度201°C、壓力1.50MPa、催化劑鈷錳比為1:2⁽⁸⁾。

2-2 氧化反應⁽¹⁾⁽⁹⁾

利用氧氣進行選擇性氧化反應(Selective Oxidation)，為反應物在觸媒的作用下，氧化成某一特定的產物。對於選擇性氧化反應，最重要的是選擇率的高低。至於如何提高選擇率則有賴於觸媒的選擇、反應溫度的控制和氧氣流速等變數的考量。

觸媒氧化反應在工業上是一個重要的程序。而氧化反應所用的有效觸媒，可分為三類：

1. 過渡金屬氧化物。

其中的氧可以傳送到觸媒結構中，也可以從觸媒結構中傳送出來。這類形態的工業用觸媒，大部分包括二種或多種陽離子的混合氧化物

2. 可供氧化學吸附於表面的金屬。

3. 活性物質是化學吸附之氧分子或氧原子的金屬氧化物。

這類觸媒在某些條件下，配合那些包含觸媒結構內部縫隙中之氧原子為活性物質的金屬氧化物時，將可提供額外的重要反應機構。

2-3 過渡金屬/溴離子觸媒⁽¹⁰⁾

由對二甲苯(PX)液相氧化製備對苯二甲酸(TPA)的過程是典型的自由基氧化反應，採用過渡金屬/溴離子之觸媒系統。此觸媒系統具有很高的反應活性和選擇性，因此較多學者針對此種觸媒組合作深入的探討。

在氧化過程中，鈷()、錳(III)具有相當高的氧化還原電位，能與 Br^- 作用生成自由基，而引發反應。加溴除了可以和鈷(III)、錳(III)之間發生快速的電子轉移，生成自由基 $\text{Br}\cdot$ 而加速反應，還可以降低鈷(III)、錳(III)的濃度，減少燃燒副反應，提高選擇性。

2-4 反應動力學

2-4-1 影響動力學之條件⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾

在氧化反應的過程中，為了達到一定的轉化率和產率，特別是降低產物中對羧基苯甲醛 (4-CBA) 的濃度，要求有一定的氧化程度。但如果氧化過度，產物對苯二甲酸及中間產物、溶劑醋酸會進一步氧化成二氧化碳和水，因此應加以控制。

1. 溶劑的影響：

脂肪族一元羧酸有利於提高催化劑的催化活性，可加快反應速率，而醋酸是最好的 PX 液相氧化溶劑。醋酸用量的增加有利於傳熱，反應器操作更穩定，並且使 4-CBA 在產物中濃度降低。然而醋酸用量過多，會使得產率降低，目前生產中一般採用的溶劑比 (醋酸：對二甲苯) 接近 3：1 (質量比)。

2. 溫度的影響：

升高溫度可使反應速率常數呈指數增加，但同時也加速副反應，使反應的選擇率降低。此外，溫度升高會導致過多的偏苯三酸 ($C_9H_4O_5$) 的產生，易於和催化劑的錳結合，形成沉澱。

3. 壓力的影響：

提高壓力對於生成對苯二甲酸較有利，並且可以減少 4-CBA 的生

成量。但同時也會增加燃燒反應，增加 CO_x 的生成量。

4. 原料純度的影響：

原料和催化劑中若夾帶鐵、銅等雜質，也要嚴格控制，少量的雜質會使催化劑的濃度降低，對氧化反應有抑制作用。

2-4-2 反應機構

PX 氧化反應中有許多中間產物，主要有對甲基苯甲醛(TALD)、對甲基苯甲酸(PT)、對羧基苯甲醛(4-CBA)等等。一般認為兩個甲基依次先後被氧化成醛基和羧基，在氧化過程中雖然發現少量的對苯二甲醛 (TA)，但因量極少，故可以忽略不計⁽¹³⁾。

目前研究此反應之動力學最常見的就是 Wang 和 Cheng 所推得的動力學模型，如下圖 2-2 所示⁽¹⁾⁽¹⁴⁾：

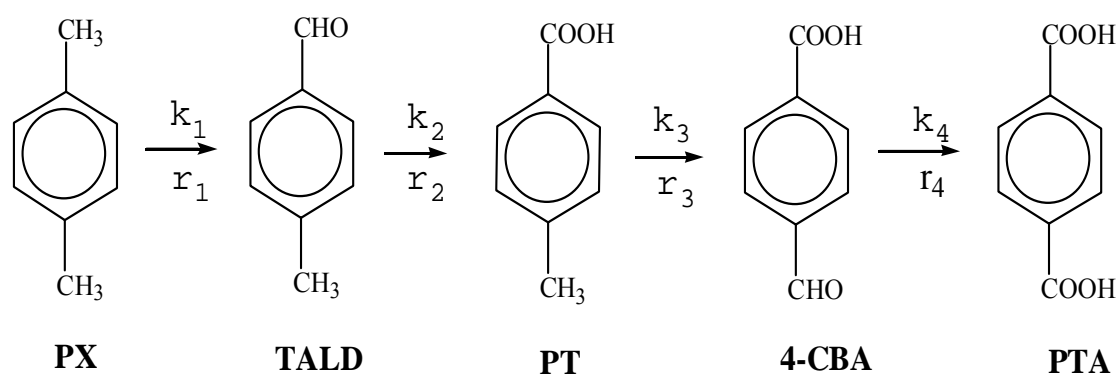
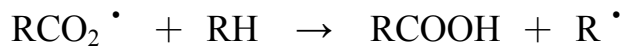
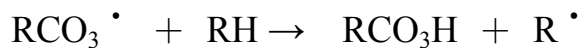
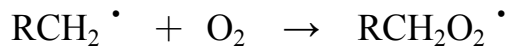
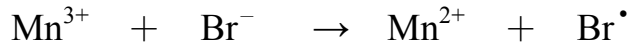
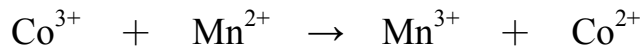


圖 2-2 氧化反應之動力學模型

其反應機構十分複雜。可整理如下所示：⁽¹⁴⁾



其中，RH 表示 hydrocarbons 或 aldehydes；RCH₃ 表示 PX 或 PT。

起始步驟為產生一個 Br[•] 先攻擊 PX 的甲基，使 O₂ 可以接上成形成過氧態。其後 Co²⁺ 氧化變成 Co³⁺，甲基就反應成醛基。接著醛基被其它自由基攻擊，接上 O₂ 後再與 Co 作用，成為羧基。當 PX 二側的甲基都反應成羧基，即產生出對苯二甲酸(TPA)，其後純化後就是 PTA(Purified Terephthalic Acid)。

由此複雜之反應機構可推得並簡化成下面公式⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾

$$r_j = k_j \frac{C_j}{\left(\sum_{i=1}^4 d_i C_i + \theta \right)^{\beta_j}} \quad j=1-4$$

r_j ：第 j 個步驟反應速率(mole / min · Kg HOAc)

C_i ：第 i 個物質的濃度(mole / Kg HOAc)

k_j ：第 j 個反應速率常數(min^{-1})

d 、 β 、 θ ：動力學常數

2-4-3 連續式反應公式推導⁽⁹⁾



A : PX 的濃度

B : TALD 的濃度

C : PT 的濃度

D : 4-CBA 的濃度

E : TPA 的濃度

公式推導：目的在求得 k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A \Rightarrow A = A_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B \Rightarrow B = B_0 e^{-k_2 t} + \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

同理

$$C = \left\{ C_0 e^{-k_3 t} + B_0 \left(\frac{k_2 e^{-k_2 t}}{k_3 - k_2} - \frac{k_2 e^{-k_3 t}}{k_3 - k_2} \right) + A_0 \left[\frac{k_1 k_2 e^{-k_1 t}}{(k_3 - k_1)(k_2 - k_1)} - \frac{k_1 k_2 e^{-k_2 t}}{(k_3 - k_2)(k_2 - k_1)} + \frac{k_1 k_2 e^{-k_3 t}}{(k_3 - k_2)(k_3 - k_1)} \right] \right\}$$

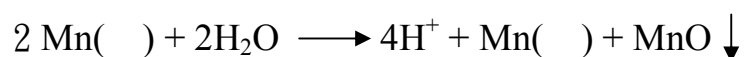
$$D = A_0 \left[\frac{k_1 k_2 k_3 (e^{-k_1 t} - e^{-k_4 t})}{(k_3 - k_1)(k_2 - k_1)(k_4 - k_1)} - \frac{k_1 k_2 k_3 (e^{-k_2 t} - e^{-k_4 t})}{(k_3 - k_2)(k_2 - k_1)(k_4 - k_2)} + \frac{k_1 k_2 k_3 (e^{-k_3 t} - e^{-k_4 t})}{(k_3 - k_2)(k_3 - k_1)(k_4 - k_3)} \right]$$

由 mass balance 可得 $E = 1 - A - B - C - D$

2-5 H₂O 的影響

在之前的文獻⁽¹⁸⁾當中提出，對於反應前期的兩步快反應(即 PX 與 TALD 的氧化步驟)的反應數率常數隨含水量的增加而減小，而對於反應後期的兩步慢反應(即 PT 與 4-CBA 的氧化步驟)其反應數率常數隨含水量的增加而增加。而不同製程成條件下的最佳含水量也不同，低溫製程一般控制在 3%~5 wt.%，中溫製程為 7%~9 wt.%，高溫製程則為 10%~13 wt.%⁽¹⁹⁾。

此外，水也是 PX 氧化過程中影響觸媒沉澱及失活的重要因素，PX 氧化反應中，Co-Mn-Br 構成一個能夠使電子發生快速轉移的催化體系，其中 Mn 的主要功能是通過 Mn()和 Mn()之間的互變實現電子轉移，生成活性自由基，在該體系中 Mn()是極不穩定的中間態，很容易發生歧化生成 Mn()和 Mn(IV)，有水的條件下，Mn(IV)以 MnO₂ 型態沉澱析出：



由上式可知水百分比濃度越高 MnO 越容易沉澱析出⁽²⁰⁾。

第三章 實驗系統

本章將分述實驗所用之藥品、儀器、實驗步驟及產物的分析方法及條件。

3-1 實驗藥品

表 3-1 藥品等級與製造廠商一覽表

藥品	等級	製造廠商
p-xylene	99.5 %	TEDIA
p-tolualdehyde	99 %	ACROS
p-toluic acid	98 %	ACROS
Terephthalaldehyde	99 %	SIGMA-ALDRICH
4-Carboxybenzaldehyde	98 %	Alfa Aesar
Terephthalic Acid	99 %	SHOWA
Dimethyl sulfoxide	99.8 %	Scharlau
Acetonitrile	99.98 %	ECHO
Cumene(Isopropyl benzene)	99 %	ACROS
Co(OAc) ₂	99%	ALDRICH
Mn(OAc) ₂	98 %	ALDRICH
CoBr ₂	99 %	ALDRICH
MnBr ₂	98 %	ALDRICH
MnBr ₂ · 4H ₂ O	98 %	ALDRICH

表 3-2 實驗氣體

氣體名稱	純度	廠商
氧氣 (O ₂)	99.99 %	東洋氧氣儀器公司

表 3-3 實驗設備

儀器	型號	製造廠商
鈦金屬高壓反應器	300 ml	PARR
UV 偵測器	L-4250	HITACHI
HPLC 幫浦	LC-10AD	Shimadzu
HPLC 烘箱	CTO-10A	Shimadzu
管柱	C ₁₈ 250 mm×4.6 mm(5 μm)	Hypersil
電子天平	XB220A	Precisa
流體化床烘箱	CDV-60	伸隆
溫度控制器	4842	PARR
FTIR	IR-Prestige	Shimadzu
多功能桌上型超高速冷 凍離心機	HARRIER 18/80	SANYO
紫外光/可見光光譜分 析儀	UV-2450	Shimadzu

3-2 高效能液相層析法 (HPLC) ⁽¹⁾

高效能液相層析(High Performance Liquid Chromatography)，簡稱 HPLC。高效能液相層析法適用於半揮發性和非揮發性化合物或遇熱易被裂解的待測物。應用此方法進行分析的先決條件是標的待測物必須溶於作為移動相的溶劑中，由於移動相的溶劑是在加壓狀況下輸送，所以本方法最初被稱為高壓液相層析(High pressure liquid chromatography)。

高效能液相層析分析的原理係藉移動相通過固定相(靜相)達到分離的效果；混合物中的各成份在靜相和移動相之間的分配係數不相同(即親和力不同)，使其在管柱中的滯留時間不相同而得以分離出來。若化合物與靜相親和力較強，則沖提較慢(即滯留時間長)，而化合物與移動相的親和力較強，則沖提較快(即滯留時間短)，依此原理將樣品中的標的待測物與共萃取出來的干擾物分離的方法。

高效能層析法是所有分析分離技術中最廣泛的。此法之所以大受歡迎的理由是它的靈敏度，易於準確定量測定，適用於分離非揮發性或熱不安定的物質。包括：胺基酸(amino acid)、蛋白質(protein)、核酸(nucleic acids)、碳氫化合物、有機金屬和各種不同無機物。

HPLC 包含三大部分：固定相，流動相，偵測儀器。

1.固定相：固定填充於圓柱體(column)物質，依其填充物質不同，分離的原理不同分為四種類型：分配層析法 (partition chromatography)、吸附層析法(adsorption chromatography)、離子交換層析法 (ion exchange chromatography)、大小排除法 (size exclusion)，但各種不同的液相層析法在其應用範圍內有互補的關係。因此對於分子量大的溶質，經常使用大小排除層析法，或是使用逆向分配層析法來處理這些化合物。對於低分子量的離子物質，則廣泛使用離子交換層析法。

2.移動相：指待測混合液與攜載液。待測混合液經採樣點進入攜載液後，在高壓幫浦推動下，高速流經圓柱體，混合液中不同分子，與填充物親和力有差異，故被分離。

3.偵測儀器：待測物，由移動相攜帶經固定相分離後，須由偵測器將結果轉化為訊號，再經由訊號分析軟體，輸出於個人電腦中。其中包括：紫外光吸收光譜、折射率、螢光光譜儀等等，依分析物性質不同可以選用適用之偵測儀器。

3-3 FTIR

傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)乃光源所發出之紅外光通過光圈(Aperture)，進入干涉計(Interferometer)，即光源照射在一層鍍(Ge)之溴化鉀(KBr)分割板(Beam-Splitter)，此分割板可讓入射光一半透過一半反射。入射光經分割板一半光束照射在固定鏡上，另一半光束照射在移動鏡上，此二光束再反射至分割板上，從固定鏡反射回來的光束透過分割板與從移動鏡反射回來的光束經分割板反射彼此重合干涉。

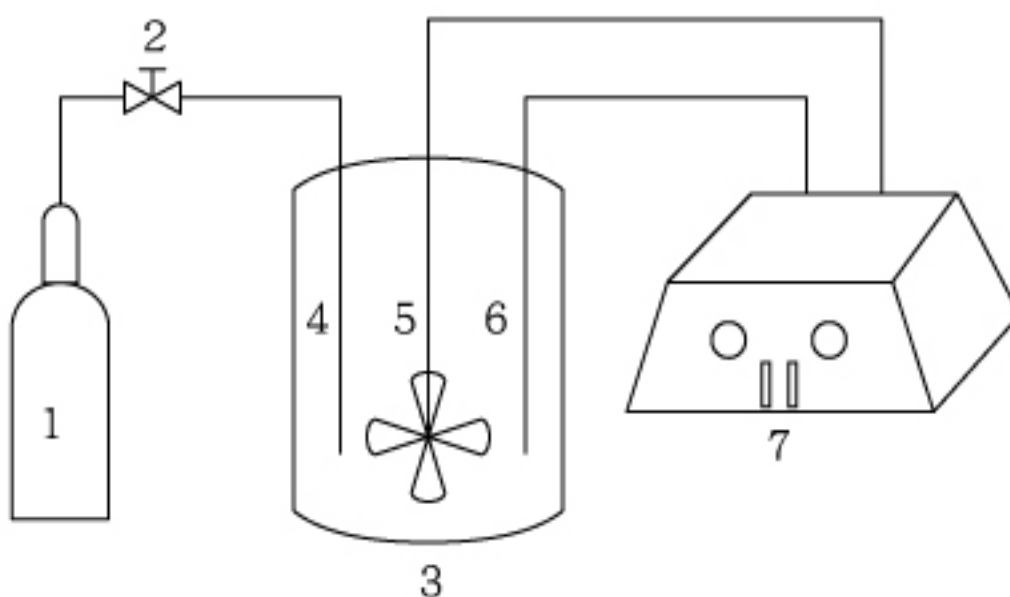
3-4 紫外光/可見光光譜分析儀⁽²¹⁾

紫外光及可見光吸收光譜法是依據物質分子或離子團對紫外光及可見光的特定吸收光譜線來分析的定性定量方法。

吸收光譜圖線的形狀反映了物質分子在不同波長區域吸光能力的分佈。它決定於吸光物質分子的化學組成，即每物種都有自己的獨特吸收光譜圖線。測量吸收光譜所用的儀器稱為吸收光儀或分光光度計。一般而言，分光光度計多用於分析水中之非金屬分子或離子化合物，早期僅利用到可見光譜，在於補足肉眼比色之精度不足問題，後來才發展到利用紫外光譜區，近年分析理論愈加完備，更延伸到生化領域，針對化合物中某些特殊吸光之官能基，而分析一些外觀不具明顯顏色之目標物。

3-5 實驗裝置及步驟

PX 的觸媒氧化反應在一個 300 ml 之鈦反應器中進行。反應器內的溫度是由內部所裝置的 J-type thermocouple 測知，而攪拌速度和溫度利用 PID 控制系統所控制。其裝置圖如圖 3-1 所示：



- | | |
|---------|---------------|
| 1. 氧氣 | 5. 攪拌器 |
| 2. 氣閥 | 6. 溫度感測計 |
| 3. 鈦反應器 | 7. 攪拌速率與溫度控制器 |
| 4. 進料口 | |

圖 3-1 PX 氧化反應裝置圖

操作條件：

攪拌速率：150 rpm⁽⁹⁾

反應溫度：150 °C

反應壓力：10 atm

實驗步驟如下：

- (1) 將量秤的 PX 與觸媒(實際加入的量列於表 4-1~4-3)，加入裝有定量 60 ml HOAc 的反應器中。
- (2) 將反應器鎖緊後，關閉所有的閥，接上氧氣管件，並鎖緊。
- (3) 以 150 rpm 攪拌並加熱至所需的反應溫度。
- (4) 通入氧氣進行反應。
- (5) 反應結束後用水浴降溫至 60°C 以下再洩壓(避免醋酸揮發，帶走產物)，並降溫至室溫 30°C 後打開反應器。
- (6) 反應結束會產生固體部份與液體部份，先將固體部分取出置於樣品瓶，其餘液體部份(包含少許固體顆粒)使用離心機進行離心，離心後將固體全部集合起來放置 120°C 烘箱進行乾燥 12 hr。
- (7) 將液體倒入 250 ml 燒杯瓶中後加入 DMSO(Dimethyl sulfoxide)，並用磁石攪拌至溶液呈澄清狀。
- (8) 利用過濾膜來過濾溶液中的雜質(避免取出之樣品分析時阻塞層

析管)。

(9) 取 100 μl 濾液，用 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMSO}=4:1$ ⁽⁶⁾ 稀釋至 10 ml，滴入定量的標準品 cumene 0.03 g 均勻混和。

(10) 取 5 μl 混和液注入 HPLC 中，再予以計算。

(11) 取出已烘乾之白色固體並秤重，取 0.4 g 的固體加入 10 ml DMSO 去溶解。

(12) 取 100 μl 溶液，用 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{DMSO}=4:1$ 稀釋至 10 ml，滴入定量的標準品 cumene 0.03 g，取 5 μl 注入 HPLC 中，再予以計算。

3-6 烘箱溫度設定

由於必須將固體產物置入烘箱中乾燥，為避免乾燥過程中有太多產物揮發，因此考慮各成份之熔點與沸點，將烘箱溫度控制在 120 °C。

表 3-4 各物質之性質

物質	熔點(°C)	沸點(°C)
PX	13	138
TALD	-6	204~205
TA	114~116	245~248
PT	177~180	274
4-CBA	247	-
TPA	>300	-
HOAc	16.6	118

由於 TPA、4-CBA、PT 之熔點與沸點較高，因此在烘乾後的固體中通常僅含此三種成份。

3-7 產物分析

3-7-1 高效能液相層析儀

本實驗主要的分析儀器為高效能液相層析儀。所選用的 column 為 250 mm × 4.6 mm(填充顆粒 5 μm)的 C₁₈ column。取出樣品 100 μl(0.1 ml)，用 CH₃CN:DMSO=4:1 稀釋至 10 ml，加入 0.03 g 內部標準品 cumene。由 HPLC 分析圖譜及反應物和產物之校正曲線，如圖 3-2~3-7，可計算出 PX 的轉化率、對苯二甲酸的產率及其它中間產物的濃度。

HPLC 之操作條件：

Oven：35°C

移動相組成：50 % (H₂O/0.5 % CH₃COOH)/50 % CH₃CN⁽⁶⁾

移動相流速：1 ml/min

UV-Vis 使用波長：254 nm

樣品注射量：5 μl

3-7-2 定性分析

將樣品注入 HPLC，偵測出之訊號，傳輸至個人電腦，利用訊華公司之積分軟體計算各個 peak 的滯留時間，如表 3-5 所示：

表 3-5 各成份在 HPLC 中的滯留時間

sample	Time (min)
p-xylene	11.8
p-tolualdehyde	5.6
p-toluic acid	4.3
Terephthalaldehyde	4.0
4-Carboxybenzaldehyde	3.4
Terephthalic Acid	3.0
cumene	14.6

3-7-3 定量分析（內部標準法）⁽⁹⁾

將已知的檢品及內部標準品注入層析儀中，量計二者的線峰面積。再用二者重量比值為橫座標，二者面積比為縱座標，便可得到如圖 3-2~3-7 反應物及其產物的標準校正曲線圖。

反應後欲分析混合液體中各成份含量時，將已知量的標準品溶入檢液中，注入層析儀，可得各成份層析圖譜的線峰面積。計算出面積比，再由校正曲線方程式計算出對應之重量比。由於標準品加入量為已知，便可計算出檢品的含量。

本法的優點是注入量不必十分精準，檢測器的回應也不必保持一定。因為任何回應雖略有改變，但其面積比率是不會改變的。且內部標準品一旦檢品條件選定，並使用適合後，可長久使用。本法的缺點是內部標準品難找，必須符合下列條件：

- (1) 需與反應系統中的其它線峰分開。
- (2) 滯留時間與檢品接近。
- (3) 與檢品成份的濃度相近。
- (4) 與檢品成份的構造類似。

經由以上原則，本系統選用 cumene (Isopropyl benzene) 為標準品。

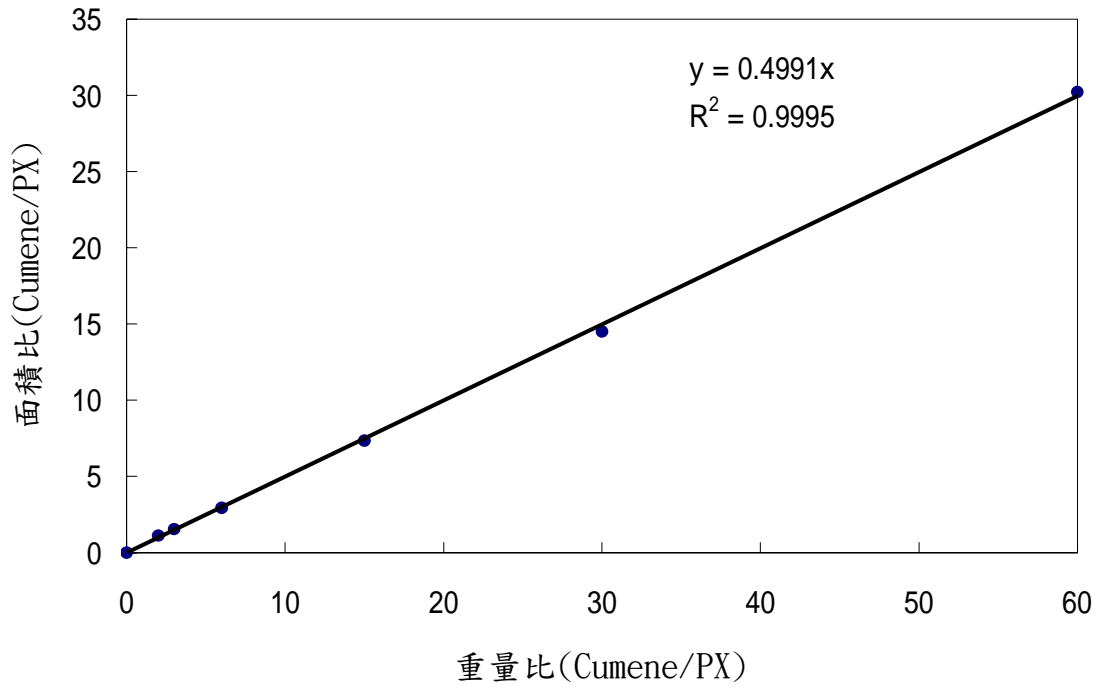


圖 3-2 PX (p-xylene)之校正曲線

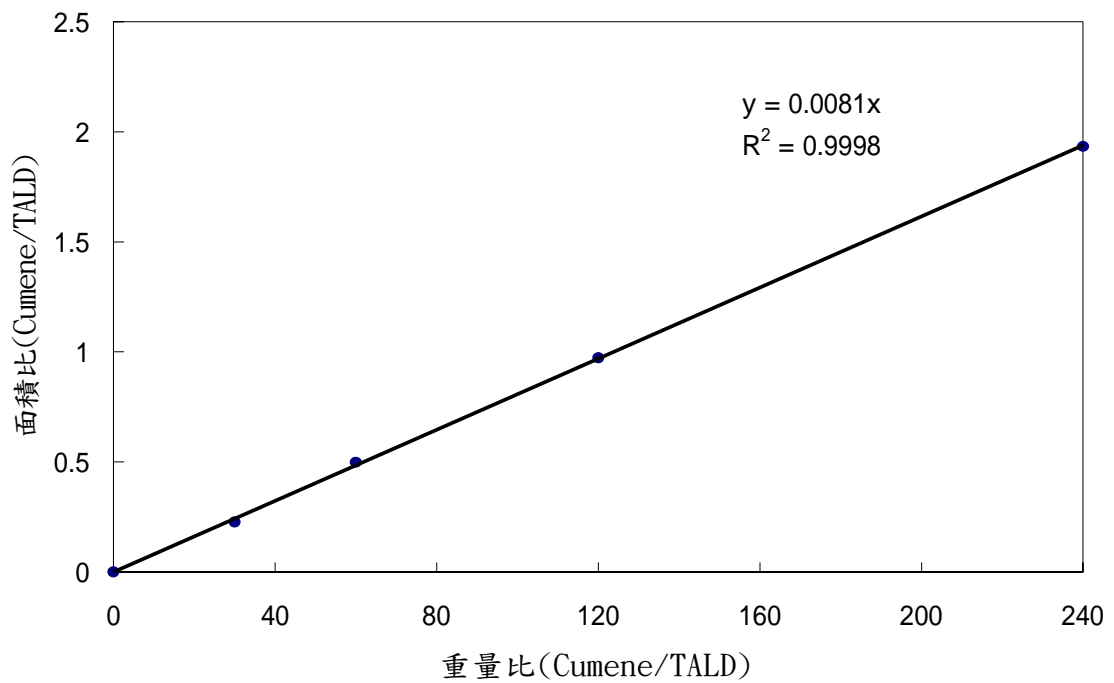


圖 3-3 TALD (p-tolualdehyde)之校正曲線

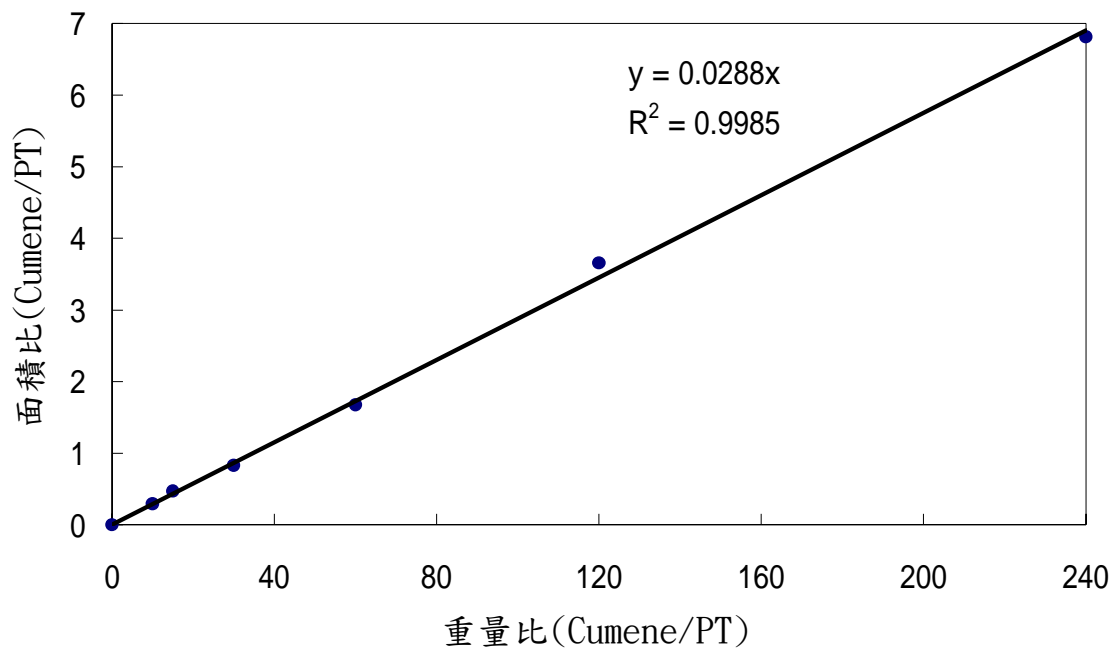


圖 3-4 PT (p-toluic acid)之校正曲線

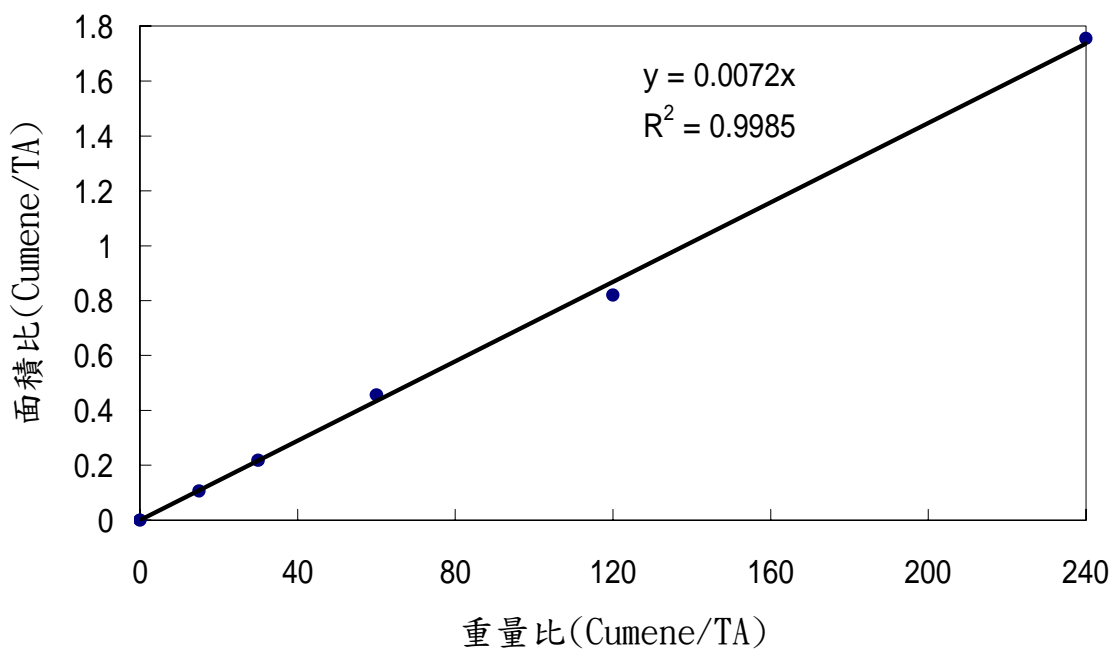


圖 3-5 TA (terephthaldicarboxaldehyde)之校正曲線

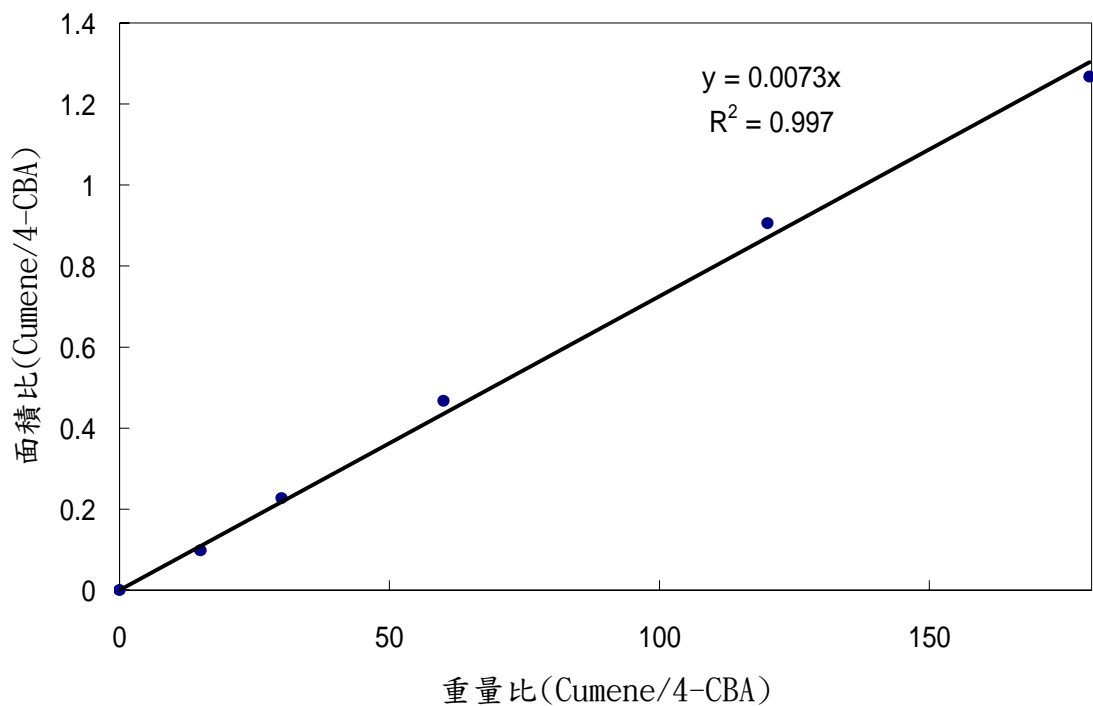


圖 3-6 4-CBA (4-carboxybenzaldehyde)之校正曲線

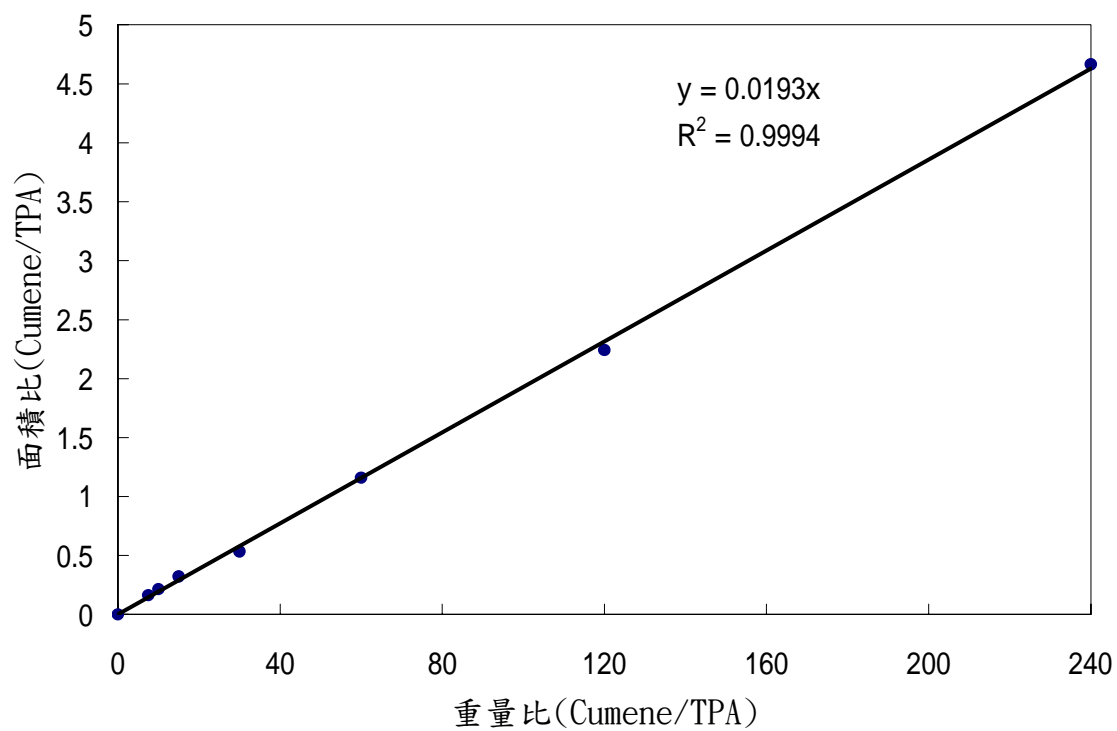


圖 3-7 TPA (Terephthalic Acid)之校正曲線

3-7-4 FTIR 分析

藉由傅立葉轉換紅外線光譜儀，可以分析樣品上面的官能基類型。將樣品與 KBr 粉末以 1：99 重量比例均勻混合，再置於壓片機中，壓成圓形盤片，取出後放入傅立葉轉換紅外線光譜儀中，掃描波長範圍由 400 至 4000 cm^{-1} 。

圖 3-8 為純對苯二甲酸(TPA)之 FTIR 圖，圖 3-9 為在 150 ， (HOAc)/(PX)=3/1(重量比)，Br/Co=4 ($\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 CoBr_2 成份為 $4.5 \times 10^{-4} \text{ mole} - 4.5 \times 10^{-4} \text{ mole}$)， O_2 (10 atm) 反應 9 小時產生之固體產物所得之 FTIR 圖。

由圖 3-8 可看出在波長 1050~1300 cm^{-1} 為 C-O 基之吸收峰，且在波長 1690~1760 cm^{-1} 有 C=O 基之吸收峰，可知此化合物有可能為酸或酯。而在 3500~2500 cm^{-1} 範圍有一呈寬而散的 O-H 基伸縮振動吸收峰，此為有機酸之特徵峰。且苯環的 C=C 伸縮振動位於 1620~1450 cm^{-1} 範圍，在 1600 及 1500 cm^{-1} 出現二個吸收峰是鑑定苯環的依據。將圖 3-8 及圖 3-9 的特性峰對照可知，此固體產物成份幾乎都為對苯二甲酸(TPA)。

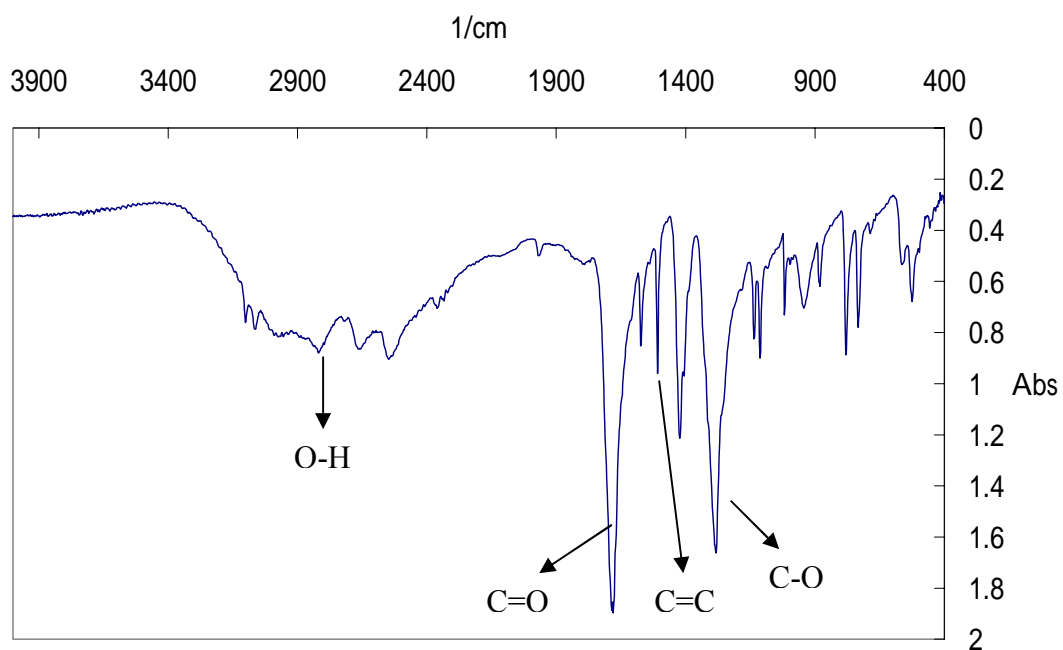


圖 3-8 純 TPA 之 FTIR 圖

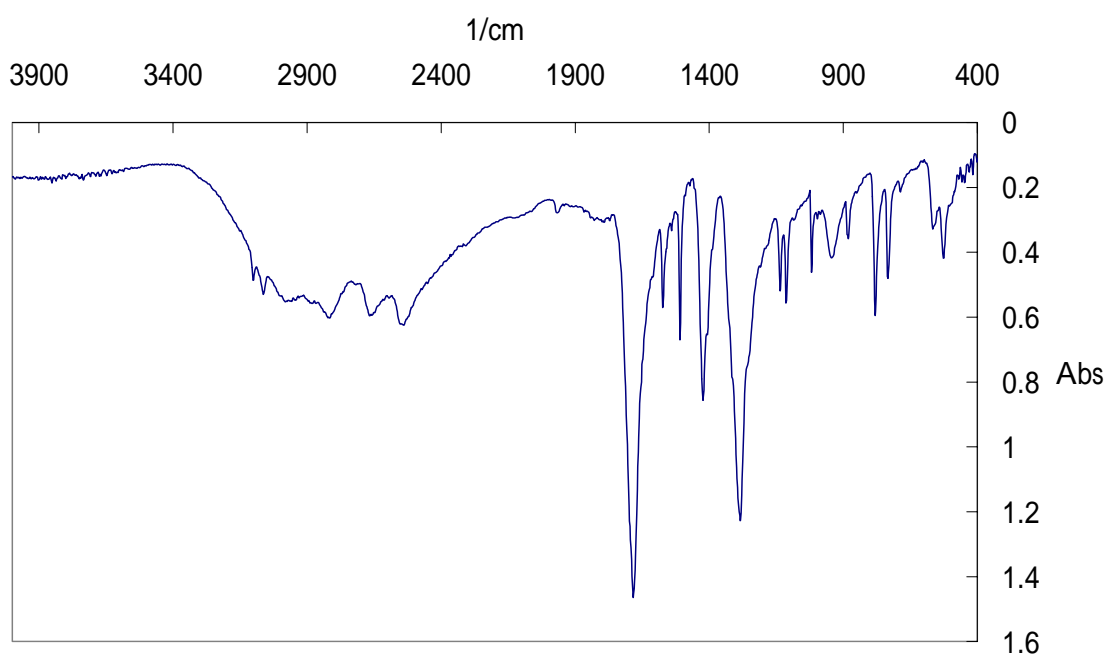


圖 3-9 (HOAc)/(PX)=3/1(重量比), Br/Co=4 ($\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CoBr_2 , 成份為 $4.5 \times 10^{-4} \text{ mole}$ - $4.5 \times 10^{-4} \text{ mole}$), O_2 (10 atm), 反應 9 小時產生之固體產物所得之 FTIR 圖

3-7-5 UV-Vis 分析

分別取 0.01g 的 MnBr_2 及 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶於 40ml 醋酸，取 0.005g 李世威學長使用之 MnBr_2 溶於 40ml 醋酸，配製為濃度 250ppm 之待測溶液，掃描波長範圍由 200 至 600 nm。

化合物在 220~280nm 範圍有吸收表示有雙鍵、溴或碘⁽²¹⁾。圖 3- 10 為 MnBr_2 之 UV-Vis 圖，在波長 248.2nm 有最大吸光度 0.061，圖 3- 11 為 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之 UV-Vis 圖，在波長 248.2~248.4nm 有最大吸光度 0.048，圖 3- 12 為李世威學長使用之 MnBr_2 之 UV-Vis 圖，在波長 248.4nm 有最大吸光度 0.045，可知溴在波長 248.2~248.4nm 有最大吸光度。

比較圖 3- 10 及圖 3- 11，在相同濃度下 MnBr_2 之吸光度大於 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，顯示其溴離子濃度較高，再比較圖 3- 11 及圖 3- 12，兩者吸光度差不多，顯示兩者所含之溴離子濃度差不多，然而圖 3- 12 在波長 460~470nm 及 370~390nm 有略低但明顯之吸收峰，此差異有可能是造成學長於 100 °C 下有較佳之反應結果，而本實驗於低溫下反應不佳(實驗結果列於附錄)的因素之一。

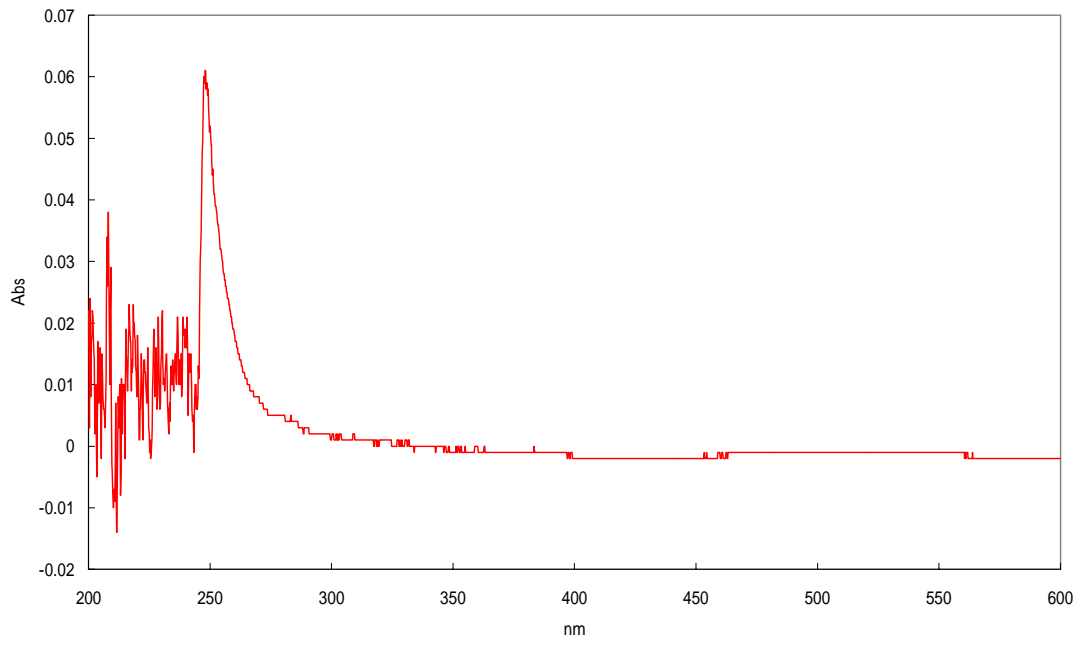


圖 3-10 MnBr_2 之 UV-Vis 圖

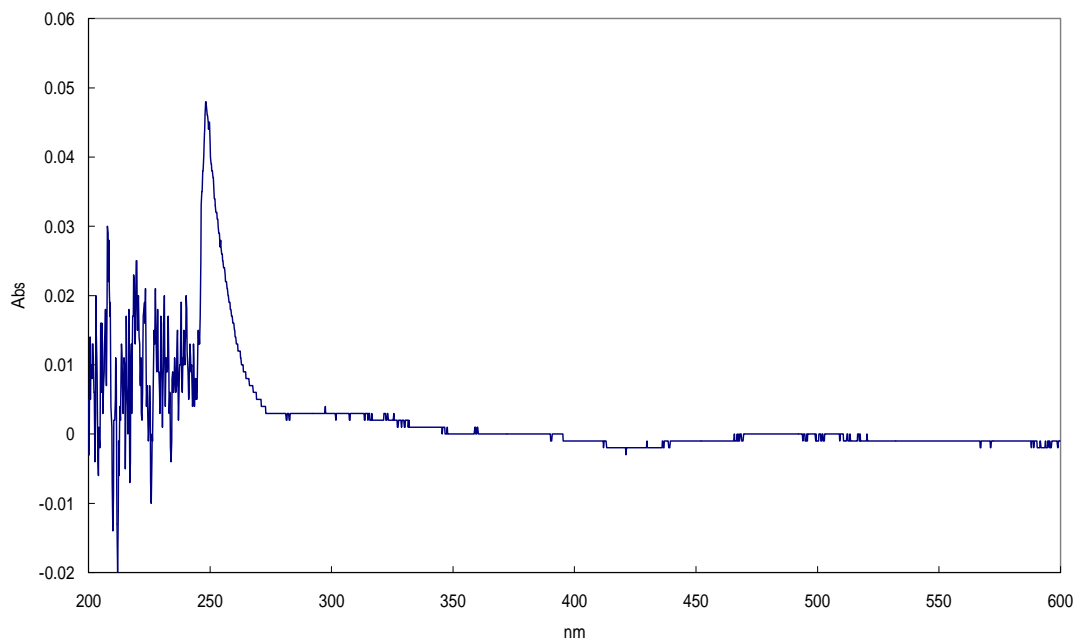


圖 3-11 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之 UV-Vis 圖

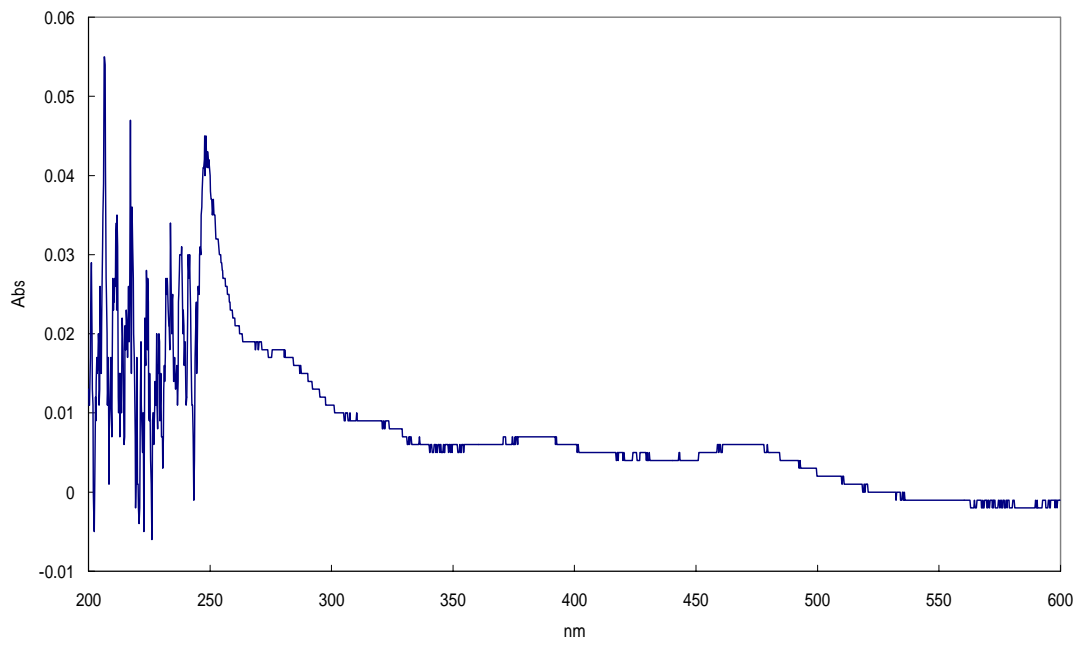


圖 3-12 李世威學長使用之 MnBr₂ 之 UV-Vis 圖

觸媒的優劣以其對 PX 選擇性氧化反應所表現出來的轉化率及對苯二甲酸(TPA)之選擇率來加以評估。轉化率、選擇率及產率的定義如下所示：

$$\text{轉化率 mole \% (PX)} = \frac{(\text{PX})_{\text{in}} - (\text{PX})_{\text{out}}}{(\text{PX})_{\text{in}}} \times 100\%$$

$$\text{選擇率 mole \% (product)} = \frac{(\text{product})_{\text{produced}}}{(\text{PX})_{\text{consumed}}} \times 100\%$$

$$\text{產率 mole \% (Terephthalic Acid)} = \frac{(\text{TPA})_{\text{produced}}}{(\text{PX})_{\text{in}}} \times 100\%$$

$$= \text{PX 轉化率 \%} \times \text{TPA 選擇率 \%}$$

第四章 實驗結果與討論

4-1 溫度、壓力之選擇

使用鈦金屬高壓反應器可抗酸、 Br^- 之腐蝕性，因此選用本實驗室之鈦反應器來進行實驗。

由過去文獻可知，工業上對二甲苯之氧化反應在 $190\sim 205\text{ }^\circ\text{C}$ ，壓力在 $28\sim 30\text{ MPa}$ 的空氣，而目前主要生產對苯二甲酸的公司如 BP-Amoco、三井及 DUPONT-ICI 等，其製程反應溫度皆高於 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 。希望能在低於工業使用之溫度尋求一較佳的反應條件，因此選用 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 為反應條件。在壓力選定方面，選用 10 atm O_2 當作反應條件。

4-2 觸媒篩選

本實驗研究 Co-Mn-Br 觸媒催化 PX 選擇性氧化反應，文獻上討論皆以 metal/Br 觸媒為佳。參考去年李世威學長之實驗條件以 CoBr_2 、 Co(OAC)_2 、 MnBr_2 、 Mn(OAC)_2 提供鈷、錳、溴離子之來源，本實驗初期使用 CoBr_2 、 Co(OAC)_2 、 MnBr_2 、 Mn(OAC)_2 觸媒組合，在 170 °C 下 TPA 產率雖可達 90%，但在此高溫下容易過度氧化，使對苯二甲酸及中間產物、溶劑進一步氧化成二氧化碳及水，因此考慮以 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 代替 MnBr_2 ，經測試比較後，如表 4-9~4-18 及圖 4-4~4-8 所示，發現用 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作為溴離子之來源，其 TPA 產率，優於使用 MnBr_2 ，而在 Youwei Cheng 等人的研究中⁽⁷⁾Co/Mn 比會隨著溫度增加而增加，而本實驗所使用的反應溫度較高，因此我選用 Co/Mn=1/1，使用 CoBr_2 、 Co(OAC)_2 、 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 觸媒組合。之後，以改變反應物濃度及觸媒濃度來進行討論。

實驗初期以 MnBr_2 、 CoBr_2 、 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 及 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 作為觸媒組合，使用觸媒搭配如表 4-1~4-2 所示，實驗結果顯示(表 4-3 至 4-5 及圖 4-1 至 4-3)，不管何種比例其 TPA 產率皆隨著溫度增加而增加，中間產物隨溫度增加而減少。然而在 150 °C 下，觀察反應結束後之產物的顏色，發現 $\text{Co/Mn/Br}=1/3/4$ 之液體呈現灰黑色混濁狀，其表示有錳離子的沉澱析出。

在 150 °C 下， $\text{Co/Mn/Br}=1/2/4$ ，其催化力比 $\text{Co/Mn/Br}=1/1/4$ 較好(如表 4-6~4-7 及圖 4-4~4-5 所示)，將反應溫度提高達 170 °C，觀察 $\text{Co/Mn/Br}=1/2/4$ 及 $\text{Co/Mn/Br}=1/1/4$ 反應結束後之產物的顏色，兩者皆未產生灰黑色沈澱，由此可知在高溫的反應條件下 $\text{Co/Mn/Br}=1/3/4$ 不適用，其原因可能是錳離子的濃度過高。

在過去文獻⁽⁷⁾中指出 $\text{Co}/[\text{Co}+\text{Mn}]$ 比會隨著溫度增加而增加，在高溫下所需的錳的量較少。而由反應數率常數值(表 4-8~4-9)來看，可知在低溫下，反應速率常數 k_1 、 k_2 及 k_3 ，其值隨著錳離子濃度增加而增加。在高溫下，錳離子濃度增加，對於反應速率常數並沒有太大的影響，過多的錳反而易造成沈澱，其大致與文獻結果相同。

於 170°C， $(\text{HOAc})/(\text{PX})=4/1$ (重量比)時，使用 $\text{Co/Mn/Br}=1/2/4$

之觸媒組合，反應 6hr，可得到一最大 TPA 產率為 90.5%，如表 4-7 所示。

表 4-1 醋酸與反應物重量比(HOAc)/(PX)=3/1 與觸媒之用量

觸媒 (mole) $\times 10^{-4}$ Co/Mn/Br	CoBr ₂	Co(OAc) ₂	MnBr ₂	Mn(OAc) ₂
1/1/4	4.5		4.5	
1/2/4		4.5	9	
1/3/4	2.25	2.25	6.75	6.75

表 4-2 醋酸與反應物重量比(HOAc)/(PX)=4/1 與觸媒之用量

觸媒 (mole) $\times 10^{-4}$ Co/Mn/Br	CoBr ₂	Co(OAc) ₂	MnBr ₂	Mn(OAc) ₂
1/1/4	2.25		2.25	
1/2/4		1.5	3	



表 4-3 Rxn time =3hr , 110 , (HOAc)/(PX)=3/1 , O₂(10atm) , 不同

Co/Mn/Br 莫耳比之反應結果

成份 mole / initial PX mole \ Co/Mn/Br	1/1/4	1/2/4	1/3/4
TPA	0.0178	0.0577	0.0606
4-CBA	0.0267	0.0593	0.0670
TA	0.0078	0.0075	0.0087
PT	0.4517	0.6443	0.6357
TALD	0.2113	0.1128	0.1134
PX	0.2579	0.0647	0.0470

表 4-4 Rxn time =3hr , 130 , (HOAc)/(PX)=3/1 , O₂(10atm) , 不同

Co/Mn/Br 莫耳比之反應結果

成份 mole / initial PX mole \ Co/Mn/Br	1/1/4	1/2/4	1/3/4
TPA	0.4086	0.7146	0.7009
4-CBA	0.1627	0.1441	0.1584
TA	0.0014	0.0008	0.0030
PT	0.3364	0.1098	0.1275
TALD	0.0003	0.0001	0.0003
PX	0.0021	0	0

表 4-5 Rxn time =3hr , 150 , (HOAc)/(PX)=3/1 , O₂(10atm) , 不同

Co/Mn/Br 莫耳比之反應結果

成份 mole / initial PX mole	Co/Mn/Br		
	1/1/4	1/2/4	1/3/4
TPA	0.8315	0.8506	0.8811
4-CBA	0.0638	0.0776	0.0667
TA	0.0011	0.0014	0.0012
PT	0.0359	0.0436	0.0338
TALD	9.89E-05	0.0002	0.0001
PX	0	0	0

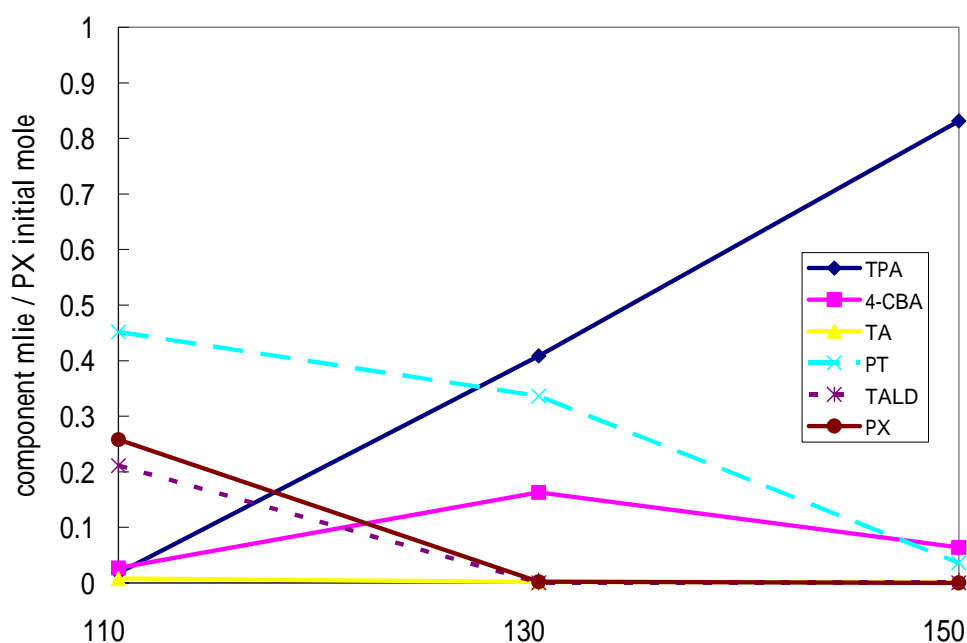


圖 4-1 Rxn time =3hr , Co/Mn/Br=1/1/4 , (HOAc)/(PX)=3/1 ,

O₂(10atm) , 不同反應溫度下之反應結果

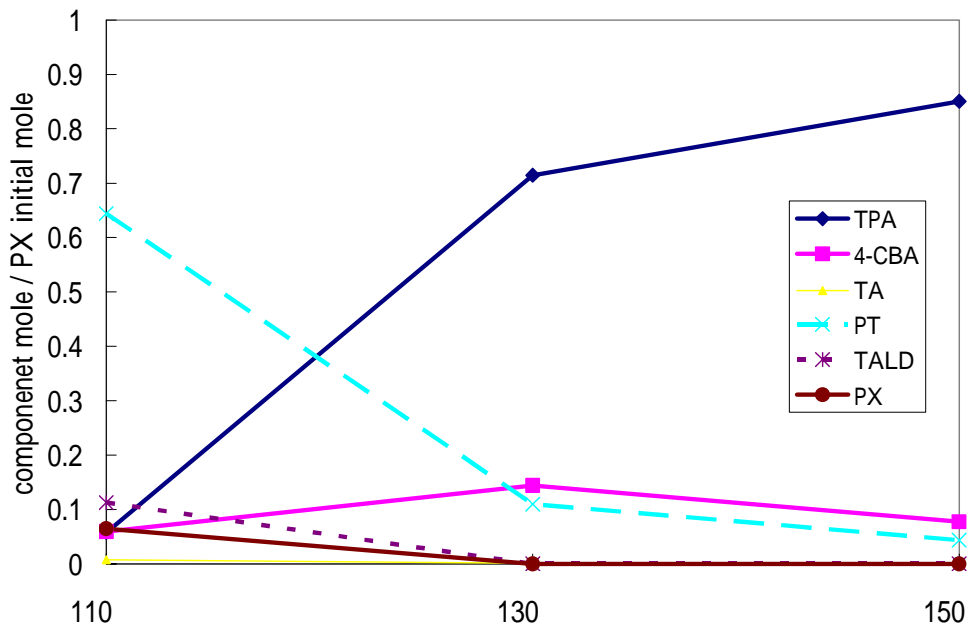


圖 4-2 Rxn time =3hr , Co/Mn/Br=1/2/4 , (HOAc)/(PX)=3/1 ,

O₂(10atm) , 不同反應溫度下之反應結果

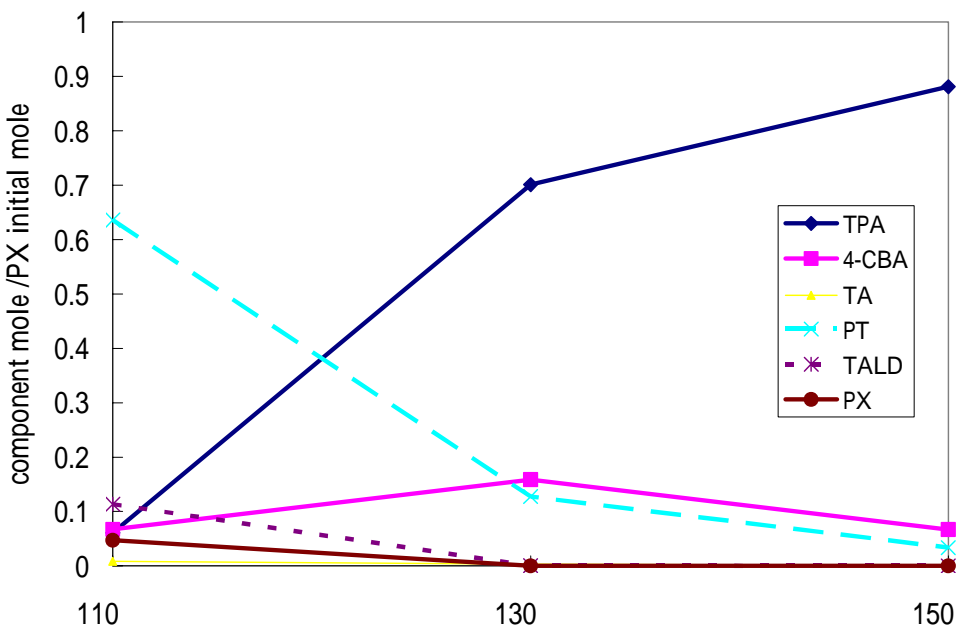


圖 4-3 Rxn time =3hr , Co/Mn/Br=1/3/4 , (HOAc)/(PX)=3/1 ,

O₂(10atm) , 不同反應溫度下之反應結果

表 4-6 170°C , O₂(10atm) , (HOAc)/(PX)=4/1 , Co/Mn/Br=1/1/4

(CoBr₂、MnBr₂ 分別為 2.25×10⁻⁴mole - 2.25×10⁻⁴mole) , 之反應結果

成份 mole / initial PX mole	Time(hr)			
	0	1	3	6
TPA	0	0.3313	0.8095	0.8594
4-CBA	0	0.0944	0.0335	0.0261
TA	0	0.0097	0.0011	0.0015
PT	0	0.4574	0.020	0.0160
TALD	0	0.0032	0.0034	0.0012
PX	1	0.0038	0.0005	0

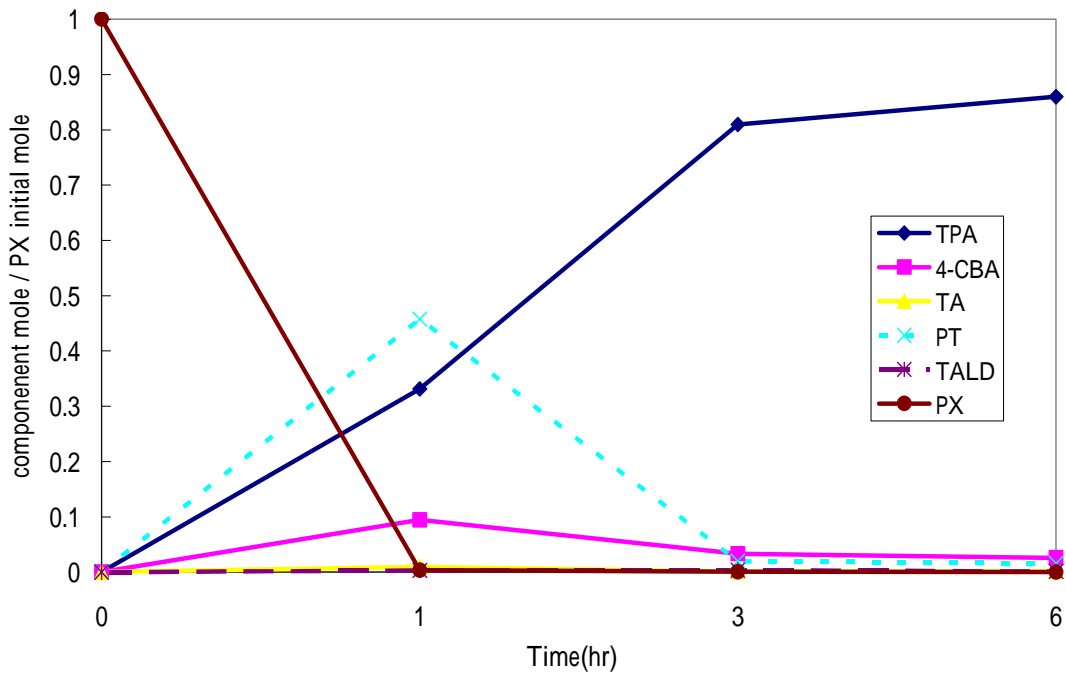


圖 4-4 170°C , O₂(10atm) , (HOAc)/(PX)=4/1 , Co/Mn/Br=1/1/4

(CoBr₂、MnBr₂ 分別為 2.25×10⁻⁴mole - 2.25×10⁻⁴mole) , 之反應結果

表 4-7 170°C , O₂(10atm) , (HOAc)/(PX)=4/1 , Co/Mn/Br=1/2/4

(Co(OAc)₂、MnBr₂ 分別為 1.5×10⁻⁴mole -3.0×10⁻⁴mole) , 之反應結果

成份 mole / initial PX mole	Time(hr)			
	0	1	3	6
TPA	0	0.3308	0.8118	0.9050
4-CBA	0	0.0973	0.0398	0.0250
TA	0	0.0022	0.0012	0.0011
PT	0	0.4366	0.0241	0.0124
TALD	0	0.0019	0.0014	0
PX	1	0.0029	0.0026	0

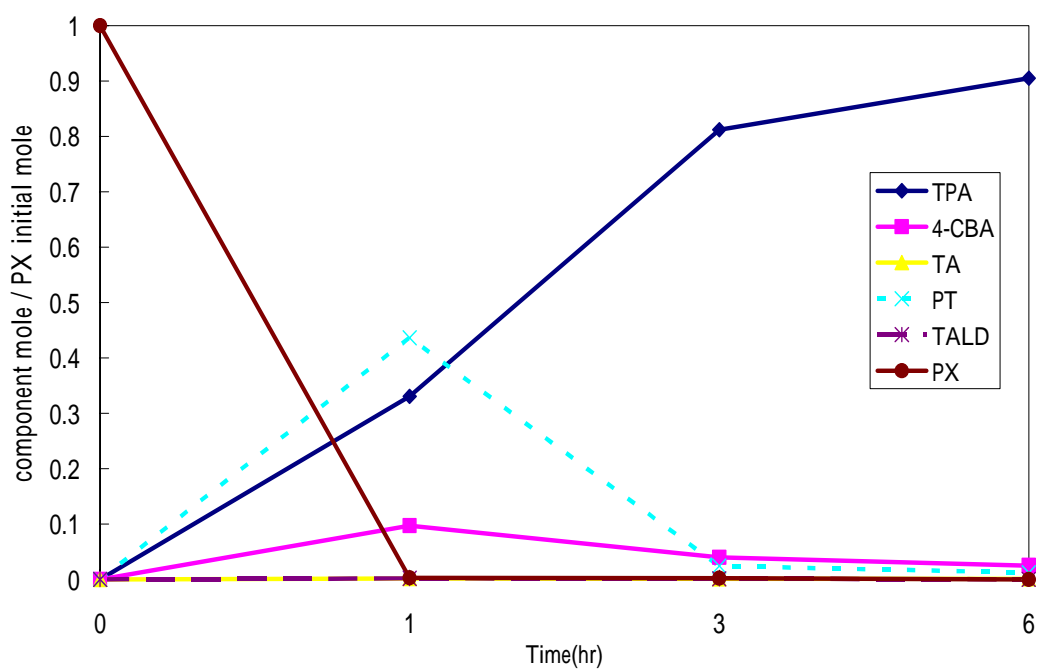


圖 4-5 170°C , O₂(10atm) , (HOAc)/(PX)=4/1 , Co/Mn/Br=1/2/4

(Co(OAc)₂、MnBr₂ 分別為 1.5×10⁻⁴mole -3.0×10⁻⁴mole) , 之反應結果

4-2-1 改變 Co/Mn 莫耳比之動力學評估

圖 4-6 為對二甲苯氧化成對苯二甲酸之反應機構，p-tolualdehyde (TALD)、p-toluic acid (PT)及 4-carboxybenzaldehyde (4-CBA)為主要的中間產物，而 Terephthalic acid (TPA)為最終產物。

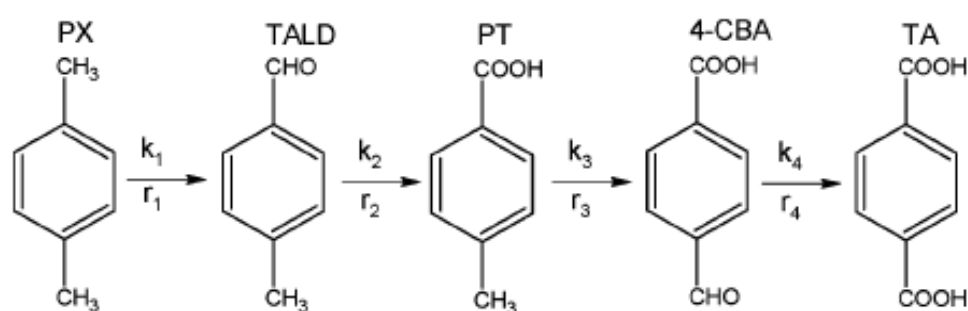


圖 4-6 對二甲苯氧化成對苯二甲酸之反應機構

我們可利用第二章 2-4-3 裡面的公式以 Trial & error 的方式計算出反應速率常數，可得到不同 Co/Mn/Br 莫耳比之反應速率常數 k 值 (表 4-8 ~ 4-9 所示)，再將 k 值代入第二章 2-4-3 裡面的公式可得到不同時間下各成份濃度理論值 (表 4-10 ~ 4-11)，將之與實驗值 (表 4-6 ~ 4-7) 做比較，可得圖 4-7 ~ 4-8。

表 4-8 Rxn time =3hr , 110 , O₂(10atm) , (HOAc)/(PX)=3/1 , 不同

Co/Mn/Br 莫耳比之反應數率常數值

Co/Mn/Br k(3/hr)	1/1/4	1/2/4	1/3/4
k ₁	0.452	0.912	1.02
k ₂	0.821	1.24	1.184
k ₃	0.124	0.157	0.178
k ₄	4.276	1.493	1.490

表 4-9 170°C , O₂(10atm) , (HOAc)/(PX)=4/1 , 不同 Co/Mn/Br 莫耳

比之反應數率常數值

Co/Mn/Br k(1/hr)	1/1/4	1/2/4
k ₁	5.604	5.838
k ₂	12.102	14.817
k ₃	1.067	1.102
k ₄	5.920	5.752

表 4- 10 170°C , O₂(10atm) , (HOAc)/(PX)=4/1 , Co/Mn/Br=1/1/4

(CoBr₂、MnBr₂ 分別為 2.25×10⁻⁴mole - 2.25×10⁻⁴mole) , 之理論結果

Time(hr) 成份 mole / initial PX mole	0	1	3	6
TPA	0	0.4414	0.9328	0.9973
4-CBA	0	0.0944	0.0121	0.0005
PT	0	0.4574	0.0551	0.0022
TALD	0	0.0032	0	0
PX	1	0.0037	0	0

表 4- 11 170°C , O₂(10atm) , (HOAc)/(PX)=4/1 , Co/Mn/Br=1/2/4

(Co(OAc)₂、MnBr₂ 分別為 1.5×10⁻⁴mole -3.0×10⁻⁴mole) , 之理論結果

Time(hr) 成份 mole / initial PX mole	0	1	3	6
TPA	0	0.4613	0.9396	0.9978
4-CBA	0	0.0973	0.0116	0.0004
PT	0	0.4366	0.0489	0.0018
TALD	0	0.0019	0	0
PX	1	0.0029	0	0

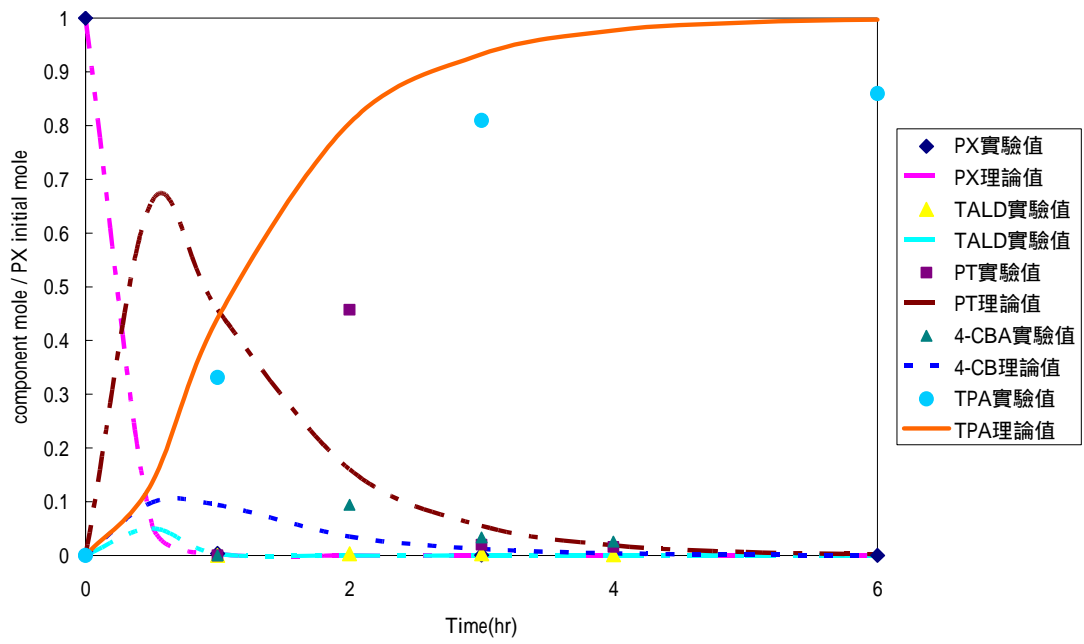


圖 4- 7 170°C ， O₂(10atm) ， (HOAc)/(PX)=4/1 ， Co/Mn/Br=1/1/4

(CoBr₂、MnBr₂ 分別為 2.25×10^{-4} mole - 2.25×10^{-4} mole) ， 各成份理論值

與實驗值之比較

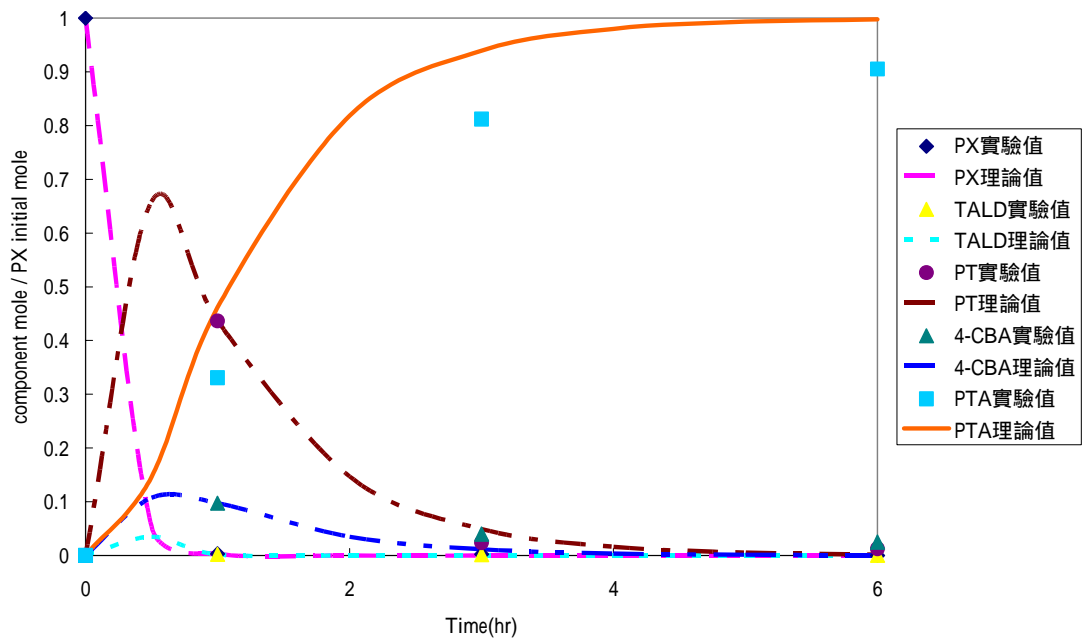


圖 4- 8 170°C ， O₂(10atm) ， (HOAc)/(PX)=4/1 ， Co/Mn/Br=1/2/4

(Co(OAc)₂、MnBr₂ 分別為 1.5×10^{-4} mole - 3.0×10^{-4} mole) ， 各成份理論
值與實驗值之比較

4-3 改變觸媒組成

分別以 MnBr_2 及 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作為溴離子來源，其觸媒搭配方式如表 4-12 及 4-13 所示。

表 4-12 醋酸與反應物重量比(HOAc)/(PX)=3/1 與觸媒之用量

觸媒 (mole) $\times 10^{-4}$ Br/Co	CoBr_2	MnBr_2	Co(OAc)_2
2		2.25	2.25
4	4.5	4.5	

表 4-13 醋酸與反應物重量比(HOAc)/(PX)=3/1 與觸媒之用量

觸媒 (mole) $\times 10^{-4}$ Br/Co	CoBr_2	$\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Co(OAc)_2
2		2.25	2.25
4	4.5	4.5	

在不同溫度及觸媒比下觀察各產物的產率變化(如表 4-14 至 4-21 及圖 4-9 至 4-12 所示), 顯示出以 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作為溴離子來源, 其 PX 轉化率及 TPA 產率, 皆較佳於使用 MnBr_2 。在 Dai Wei 等人的研究⁽¹⁸⁾中顯示, PX 氧化成 TPA 之過程中, PT 氧化成 4-CBA 為反應的控制步驟, 且後期的 PT 與 4-CBA 的慢反應步驟的反應速率, 會隨著水含量的增而增加。而用 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作為溴離子來源, 對於 PX 氧化成 TPA 其效果比使用 MnBr_2 來的好, 其原因有可能是因為 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 所帶有的結晶水, 在催化過程中釋放出水分子, 增加了含水量, 使得 PT 氧化成 4-CBA 之反應速率增加, 進而使 TPA 的產率提高。且由於 MnBr_2 有強吸水性較不易保存, 因此本實驗選用 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 來提供反應所需之溴離子。

表 4- 14 Rxn time =6hr , 150 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=2 (MnBr₂ 、
Co(OAc)₂、MnBr₂ · 4H₂O 分別為 2.25×10⁻⁴ mole-2.25×10⁻⁴ mole-
2.25×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm)之反應結果

成份 mole / initial PX mole	溴離子來源	
	MnBr ₂	MnBr ₂ · 4H ₂ O
TPA	0.4659	0.7756
4-CBA	0.1086	0.0992
TA	0.0009	0.0005
PT	0.3905	0.0912
TALD	0.0005	0
PX	0	0

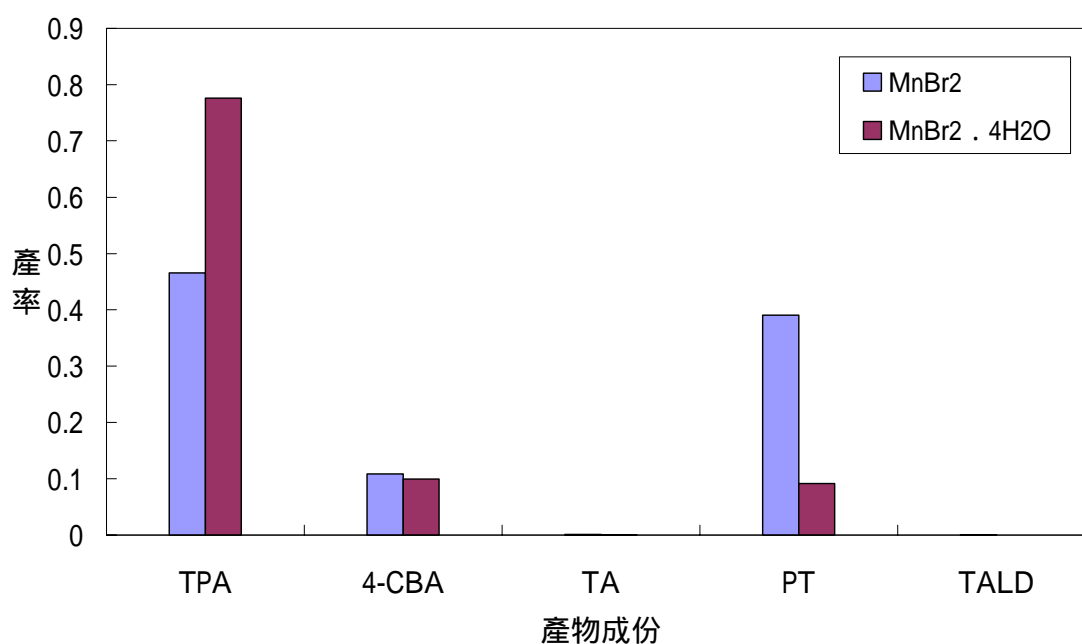


圖 4- 9 Rxn time=6hr , 150 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=2 不同溴離
子來源下所得到的產物各成份之產率

表 4- 15 Rxn time = 6hr , 150 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=2 (MnBr₂, Co(OAc)₂, MnBr₂ · 4H₂O 分別為 2.25×10⁻⁴ mole-2.25×10⁻⁴ mole-2.25×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm) , 不同溴離子來源下之轉化率、選擇率、產率

溴離子來源	MnBr ₂	MnBr ₂ · 4H ₂ O
PX 轉化率	1.0000	1.0000
TPA 選擇率	0.4659	0.7756
TPA 產率	0.4659	0.7756

表 4- 16 Rxn time = 3hr , 110 °C , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 (Mn Br₂, CoBr₂、 MnBr₂ · 4H₂O 分別為 4.5×10⁻⁴mole-4.5×10⁻⁴ mole- 4.5×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm)之反應結果

成份 mole / initial PX mole	溴離子來源	
	MnBr ₂	MnBr ₂ · 4H ₂ O
TPA	0.0178	0.0234
4-CBA	0.0267	0.0330
TA	0.0078	0.0089
PT	0.4517	0.5066
TALD	0.2113	0.2112
PX	0.2579	0.2191

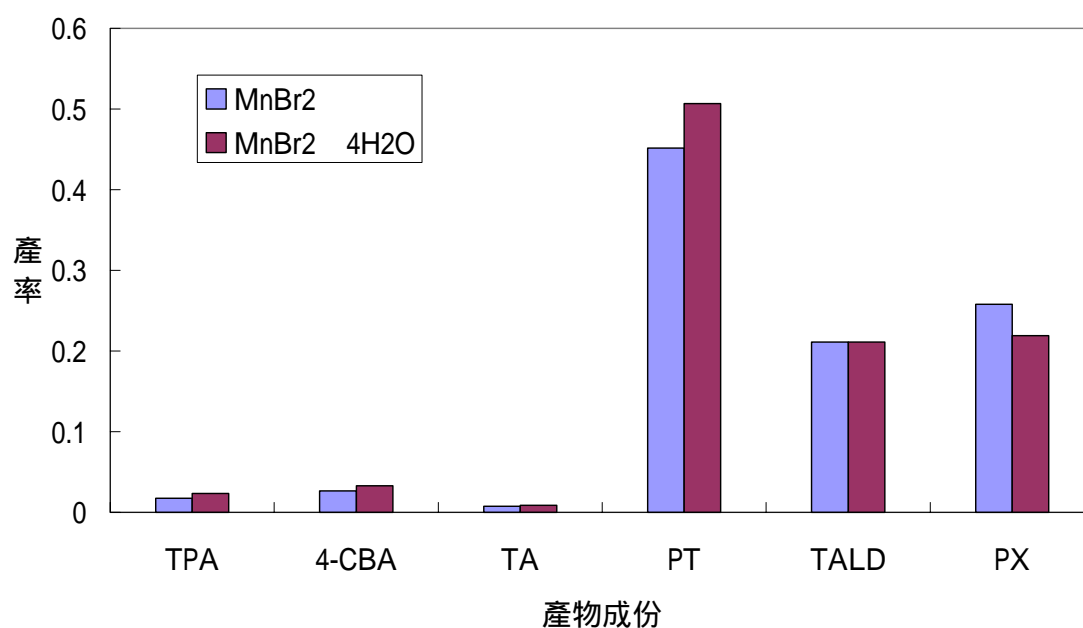


圖 4- 10 Rxn time =3hr , 110 °C , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 不同溴離子來源下所得到的產物各成份之產率

表 4- 17 Rxn time =3hr , 110 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 (Mn Br₂, CoBr₂, MnBr₂ 4H₂O 分別為 4.5×10⁻⁴mole-4.5×10⁻⁴mole- 4.5×10⁻⁴mole) , O₂(10 atm) , 不同溴離子來源下之轉化率、選擇率、產率

溴離子來源	MnBr ₂	MnBr ₂ 4H ₂ O
PX 轉化率	0.7421	0.7809
TPA 選擇率	0.0240	0.0300
TPA 產率	0.0178	0.0234

表 4- 18 Rxn time =3hr , 120 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4

(MnBr₂、 CoBr₂、 MnBr₂ 4H₂O 分別為 4.5×10⁻⁴mole-4.5×10⁻⁴ mole-4.5×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm)之反應結果

成份 mole / initial PX mole	溴離子來源	
	MnBr ₂	MnBr ₂ 4H ₂ O
TPA	0.1120	0.1948
4-CBA	0.1106	0.1374
TA	0.0083	0.0029
PT	0.6595	0.6265
TALD	0.0490	0.0097
PX	0.0121	0.0088

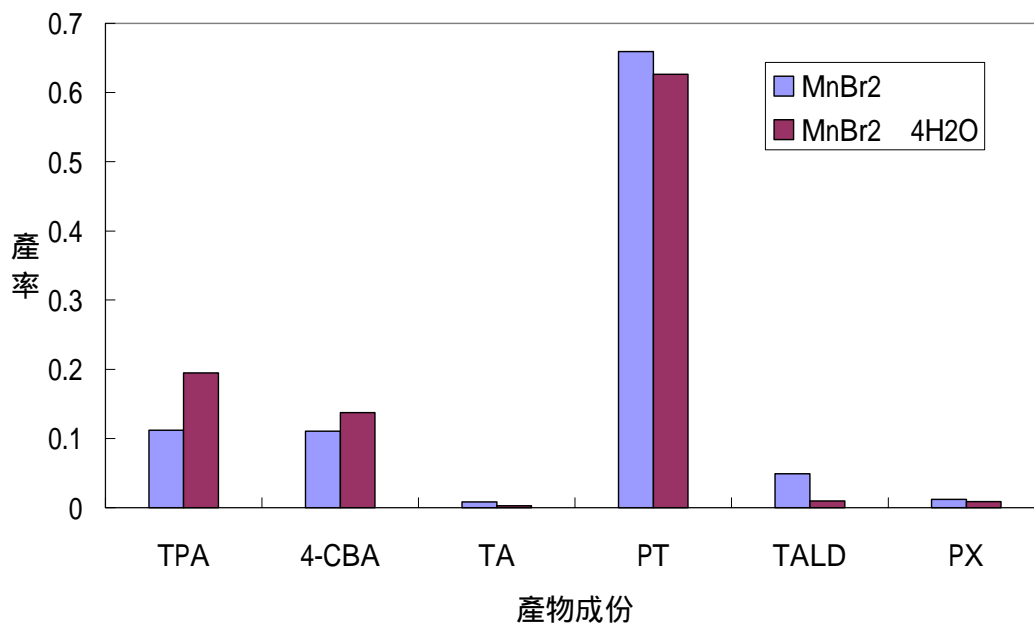


圖 4- 11 Rxn time=3hr , 120 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 不同溴離子來源下所得到的產物各成份之產率

表 4- 19 Rxn time =3hr , 120 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4
 (MnBr₂、 CoBr₂、 MnBr₂ 4H₂O 分別為 4.5×10⁻⁴mole-4.5×10⁻⁴ mole-
 4.5×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm) , 不同溴離子來源下之轉化率、選擇率、
 產率

溴離子來源	MnBr ₂	MnBr ₂ 4H ₂ O
PX 轉化率	0.9879	0.9912
TPA 選擇率	0.1134	0.1965
TPA 產率	0.1120	0.1948

表 4- 20 Rxn time =3hr , 130 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 (MnBr₂、CoBr₂、 MnBr₂ 4H₂O 分別為 4.5×10⁻⁴mole-4.5×10⁻⁴ mole- 4.5×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm)之反應結果

成份 mole / initial PX mole	溴離子來源	
	MnBr ₂	MnBr ₂ 4H ₂ O
TPA	0.4114	0.5256
4-CBA	0.1639	0.1756
TA	0.0014	0.0016
PT	0.3385	0.2683
TALD	0.0003	0.0002
PX	0.0021	0

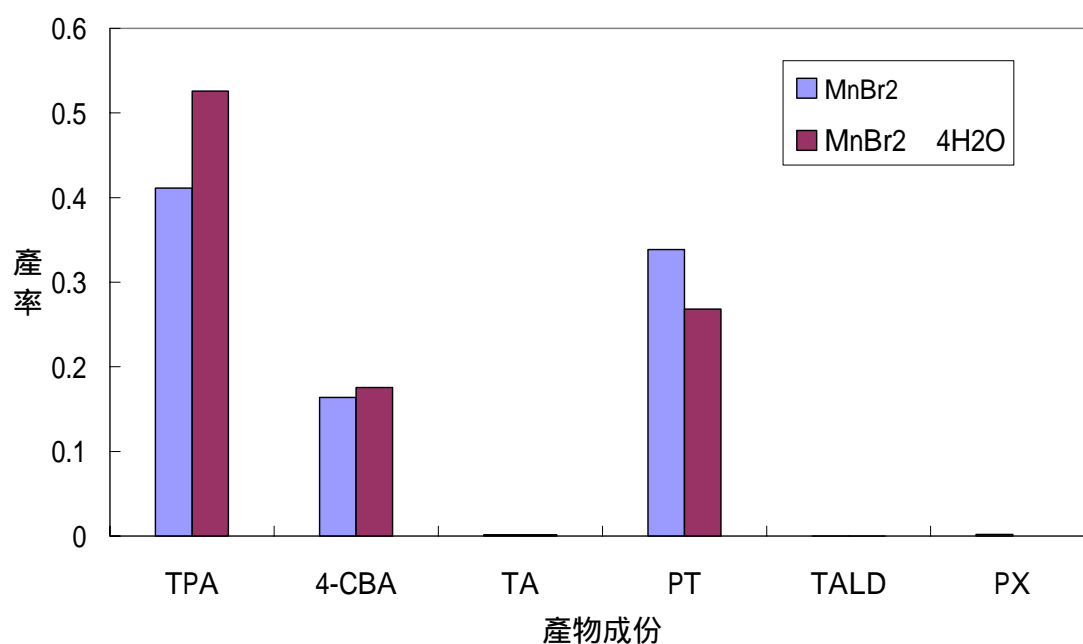


圖 4- 12 Rxn time =3hr , 130 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 不同溴離子來源下所得到的產物各成份之產率

表 4- 21 Rxn time =3hr , 130 , (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 (MnBr₂、CoBr₂、 MnBr₂ 4H₂O 分別為 4.5×10⁻⁴mole-4.5×10⁻⁴ mole- 4.5×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm) , 不同溴離子來源下之轉化率、選擇率、產率

溴離子來源	MnBr ₂	MnBr ₂ 4H ₂ O
PX 轉化率	0.9979	1
TPA 選擇率	0.4122	0.5256
TPA 產率	0.4114	0.5256

4-4 改變觸媒比例的影響

在固定 Co/Mn 莫耳比為 1/1，使用 CoBr_2 、 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 的觸媒組合，其 Br/Co 莫耳比最高為 4/1，因此以 Br/Co=2、Br/Co=3、Br/Co=4 來探討改變觸媒比例的影響。表 4-22 為醋酸與反應物重量比 $(\text{HOAc})/(\text{PX})=6/1$ 時不同 Br/Co 比例之觸媒用量，表 4-23 為醋酸與反應物重量比 $(\text{HOAc})/(\text{PX})=3/1$ 時不同 Br/Co 比例之觸媒用量。

表 4-22 醋酸與反應物重量比 $(\text{HOAc})/(\text{PX})=6/1$ 與觸媒之用量

觸媒(mole) $\times 10^{-4}$ Br/Co	CoBr_2	$\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{OAc})_2$
2		2.25	2.25
3	1.125	2.25	1.125
4	2.25	2.25	

表 4-23 醋酸與反應物重量比 $(\text{HOAc})/(\text{PX})=3/1$ 與觸媒之用量

觸媒(mole) $\times 10^{-4}$ Br/Co	CoBr_2	$\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{OAc})_2$
2		2.25	2.25
3	1.125	2.25	1.125
4	2.25	2.25	

以(HOAc)/(PX)=6/1(重量比)來討論，使用 CoBr_2 、 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 Co(OAc)_2 的觸媒組合，在 10atm、 150°C 下來進行反應。將反應後產生之固體與液體分別注入 HPLC 來分析，可得到在不同 Br/Co 比例下 TPA 之產率，如圖 4-13 所示。由結果可知道，在(HOAc)/(PX)=6/1 時，反應 3 小時，Br/Co=4 的效果較佳，其 TPA 產率達到 90.21%，但是 Br/Co=2 及 Br/Co=3 分別也達到了 87.86%及 90.03%的高產率，因此考慮提高反應物之濃度，來測試這三種比例(Br/Co=2、Br/Co=3 及 Br/Co=4)，是否依舊可得到高的 TPA 產率。

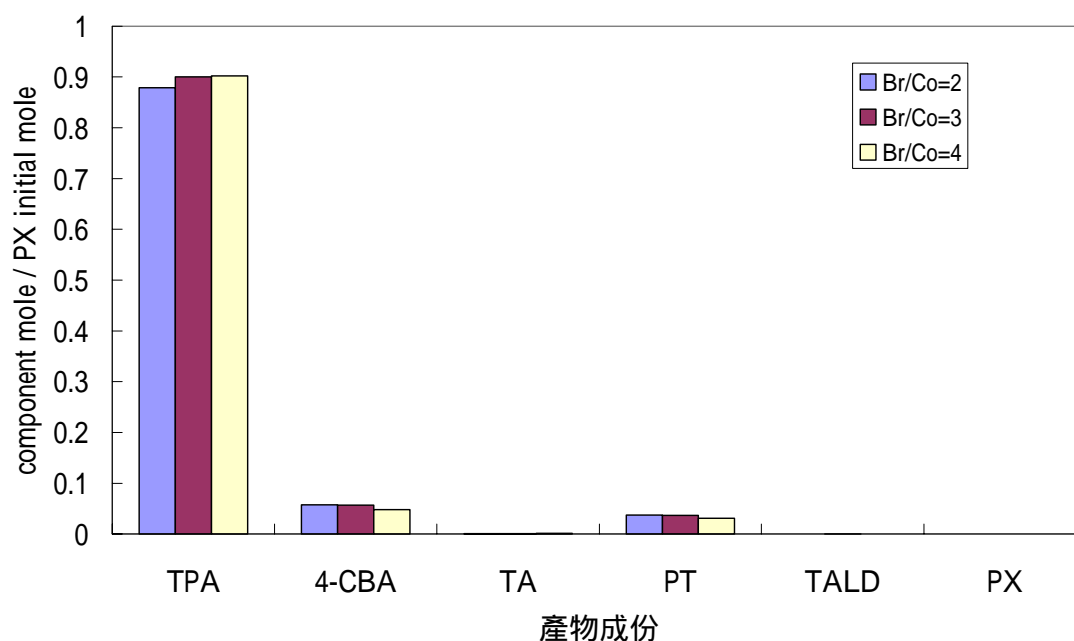


圖 4-13 不同 Br/Co 比在相同反應時間下得到的產物各成份產率圖

嘗試改變 Br/Co 之比例，來探討其對 TPA 產率的影響。由圖 4-13 可得知，反應 3 小時，Br/Co=4 的效果較佳，而 Br/Co=2、Br/Co=3，在 3 小時也達到不錯的 TPA 產率，因此我們考慮提高反應物重量至 (HOAc)/(PX)=3/1(重量比)。

表 4-24 及圖 4-14 顯示，在提高反應物重量至(HOAc)/(PX)=3/1 及 Br/Co=2 下實驗出來的結果，在 6 小時反應時間後 TPA 的產率為 77.56%，表 4-25 及圖 4-15 為 Br/Co=3 時在 6 小時反應時間後 TPA 的產率為 85.5%，表 4-26 及圖 4-16 為 Br/Co=4 時在 6 小時反應時間後 TPA 的產率為 88.47%，所以在(HOAc)/(PX)=3/1 發現 Br/Co=4 的觸媒組合可得到較佳的效果。

表 4- 24 (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=2 (MnBr₂ 4H₂O、 Co(OAc)₂

分別為 2.25×10^{-4} mole- 2.25×10^{-4} mole) , O₂(10 atm)之反應結果

成份 mole / initial PX mole	Time (hr)			
	0	1	3	6
TPA	0	0.0200	0.2455	0.7756
4-CBA	0	0.0172	0.0981	0.0992
TA	0	0.0029	0.0017	0.0005
PT	0	0.3998	0.6246	0.0912
TALD	0	0.1192	0.0088	0
PX	1	0.4070	0.0013	0

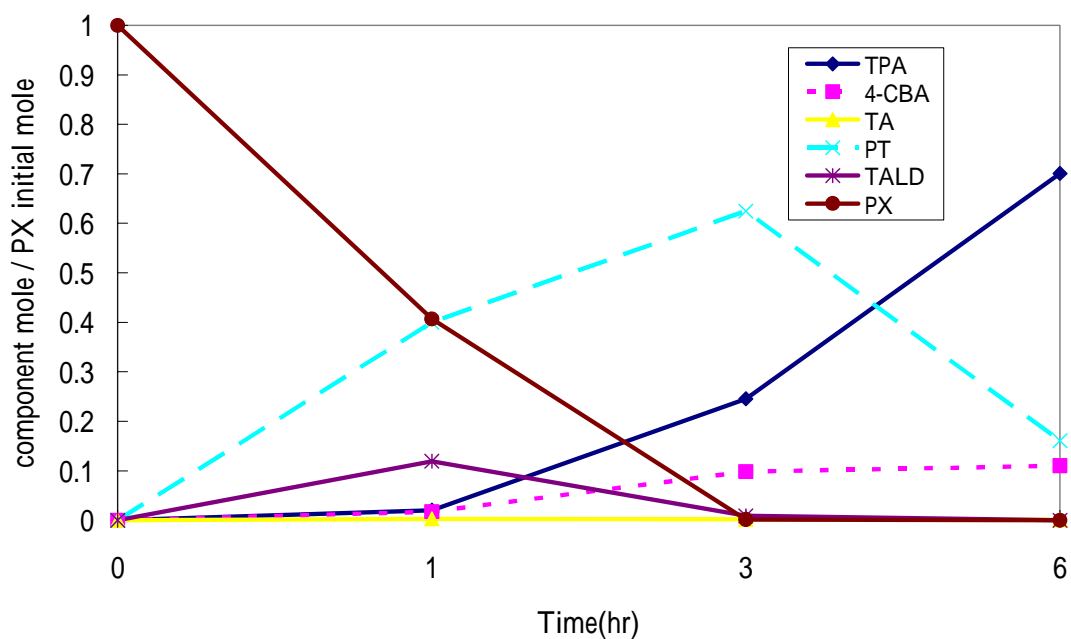


圖 4- 14 (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=2(MnBr₂ 4H₂O、 Co(OAc)₂

分別為 2.25×10^{-4} mole- 2.25×10^{-4} mole) , O₂(10 atm)之反應結果

表 4- 25 (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=3(CoBr₂ MnBr₂ 4H₂Q Co(OAc)₂ 分別為 1.125×10⁻⁴ mole-2.25×10⁻⁴ mole-1.125×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm)之反應結果

成份 mole / initial PX mole	Time (hr)			
	0	1	3	6
TPA	0	0.0215	0.3605	0.8552
4-CBA	0	0.0187	0.1172	0.0567
TA	0	0.0031	0.0010	0.0003
PT	0	0.4159	0.5043	0.0656
TALD	0	0.1246	0.0012	0
PX	1	0.3870	0.0044	0

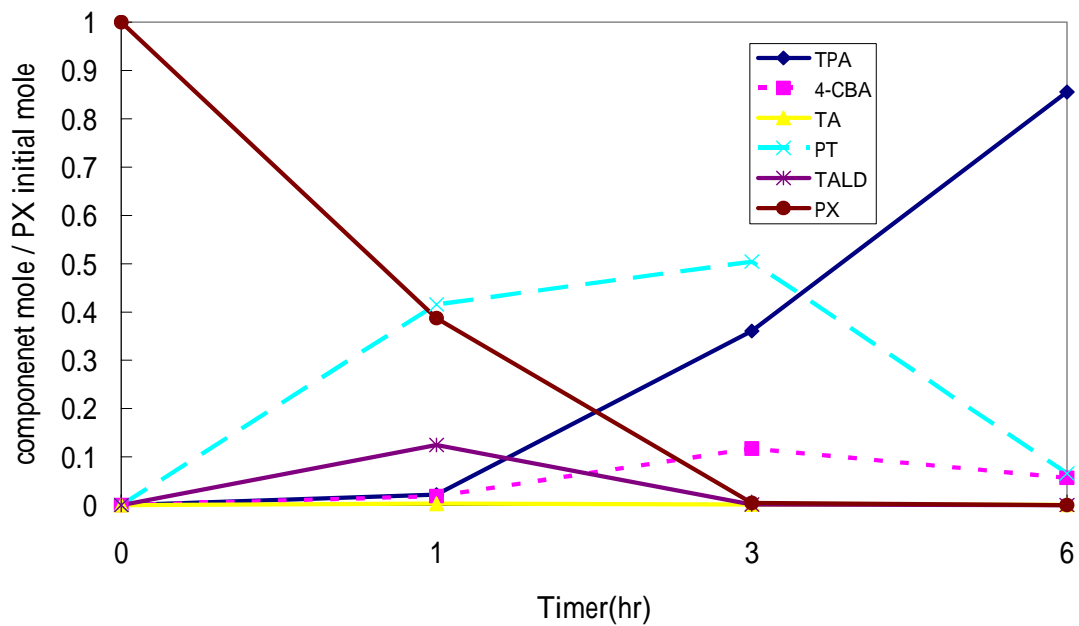


圖 4- 15 (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=3(CoBr₂ MnBr₂ 4H₂Q Co(OAc)₂ 分別為 1.125×10⁻⁴ mole-2.25×10⁻⁴ mole-1.125×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm)之反應結果

表 4- 26 (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4(MnBr₂ 4H₂O、 CoBr₂ 分別為

2.25×10⁻⁴ mole-2.25×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm)之反應結果

成份 mole / initial PX mole	Time (hr)			
	0	1	3	6
TPA	0	0.0418	0.3879	0.8847
4-CBA	0	0.0299	0.1278	0.0313
TA	0	0.0037	0.0011	0.0003
PT	0	0.5398	0.4719	0.0225
TALD	0	0.1143	0.0009	0
PX	1	0.2479	0	0

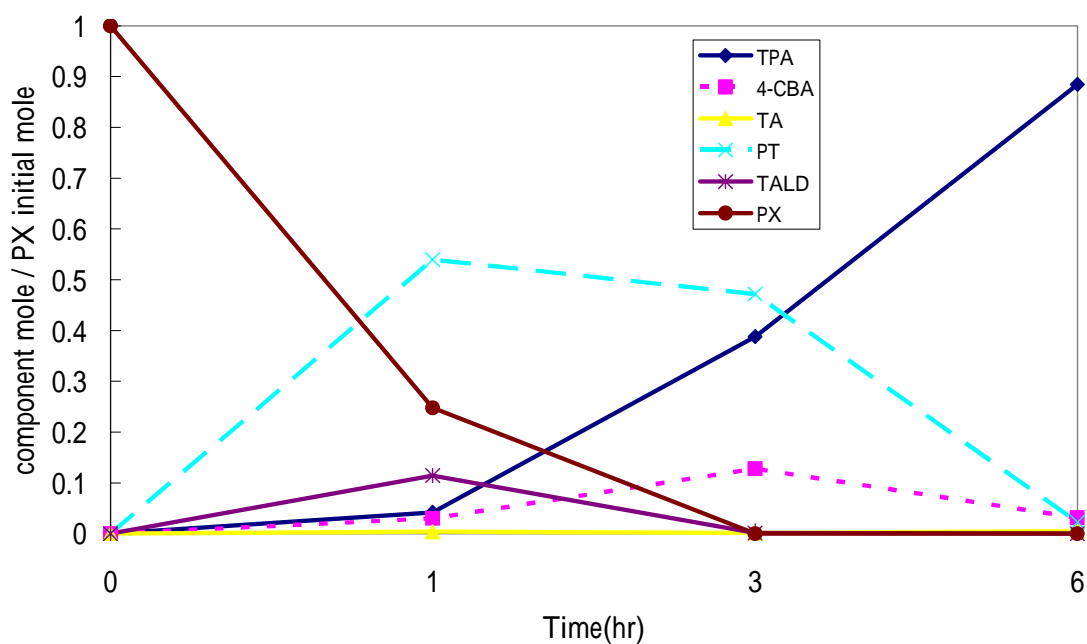


圖 4- 16 (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4(MnBr₂ 4H₂O、 CoBr₂ 分別為

2.25×10⁻⁴ mole-2.25×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm)之反應結果

在不同反應時間去觀察各中間產物的產率變化(如圖 4-17 至 4-22 所示),可發現 PX 轉化率隨著 Br/Co 比增加而增加,且經由 TALD 氧化而得的 PT,隨著 Br/Co 比增加在短時間內(1~3 小時)出現最大值,而在過去文獻⁽¹³⁾中指出,中間產物 TA 為一過渡狀態,會在反應當中產生然後快速的被氧化成 4-CBA 而消失。在我們的實驗結果中,TA 的量相當的少,其大致與文獻之結果相符。

隨著反應時間的增長 PT 氧化成 4-CBA,進而氧化生成最終所需的產物 TPA,其產量隨著 Br/Co 比之增加而增加。此外,在文獻⁽²²⁾中指出,增加溴離子的用量可有效降低 4-CBA 的含量。而我們的實驗在 6 小時反應時間後,中間產物 4-CBA 的含量隨著 Br/Co 比增加而減少,也可驗證此結果。

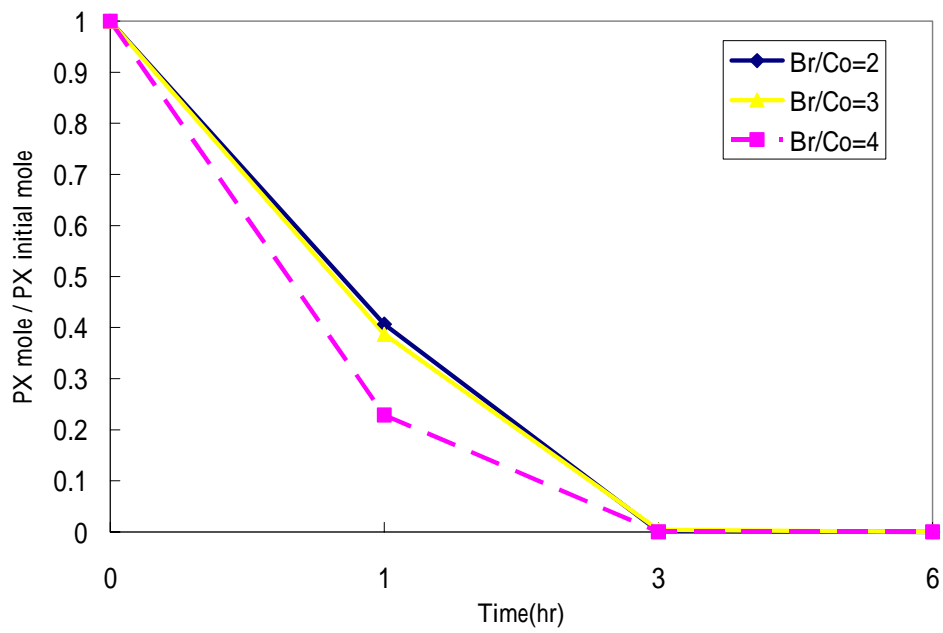


圖 4-17 不同比例的觸媒組合，PX 轉化率隨時間的變化圖

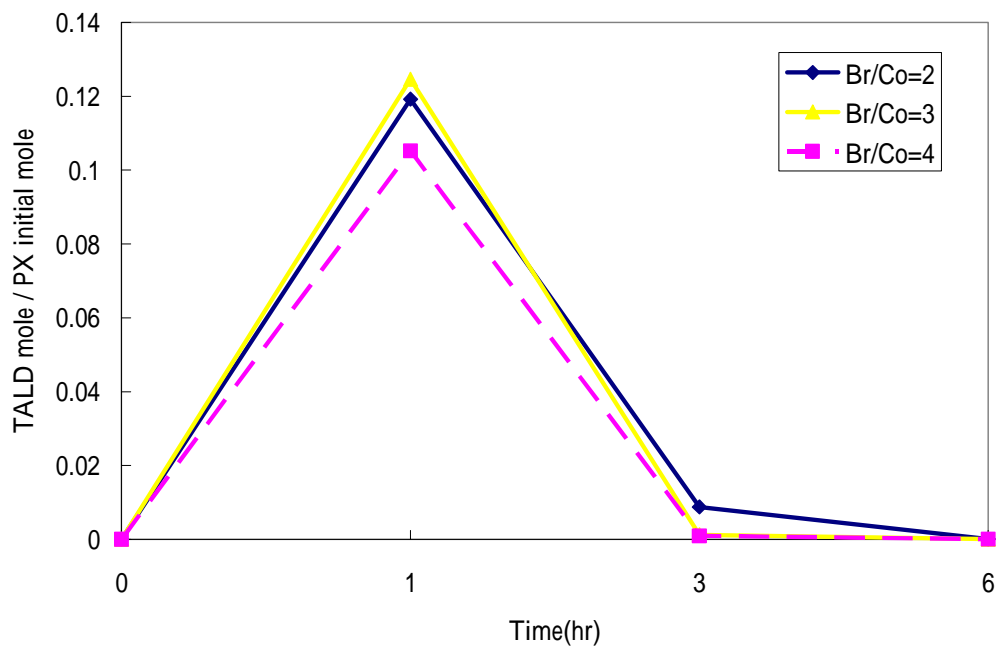


圖 4-18 不同比例的觸媒組合，TALD 產率隨時間的變化圖

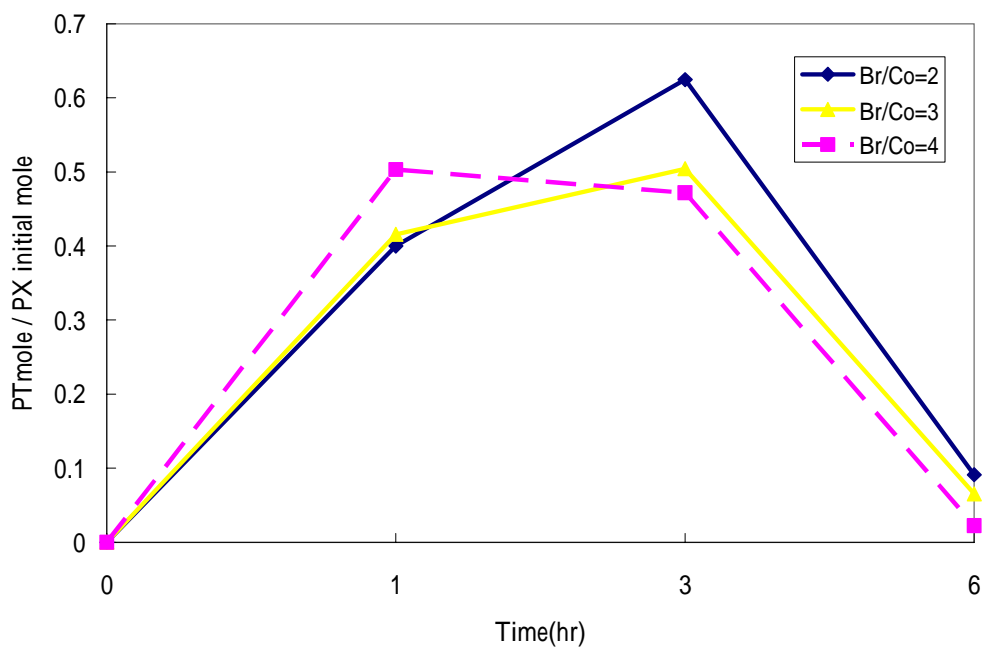


圖 4- 19 不同比例的觸媒組合，PT 產率隨時間的變化圖

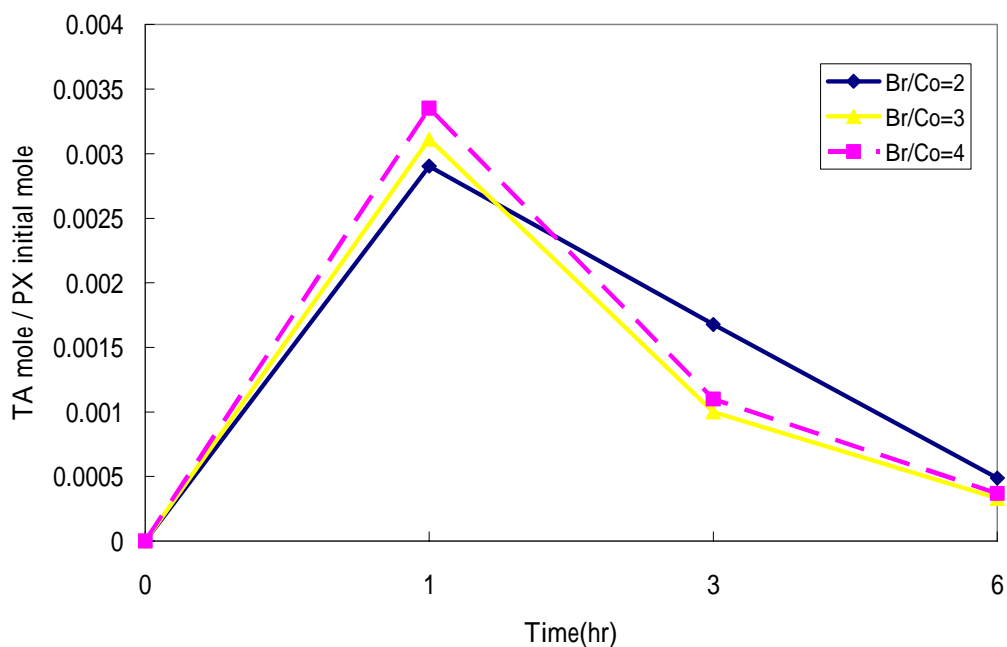


圖 4- 20 不同比例的觸媒組合，TA 產率隨時間的變化圖

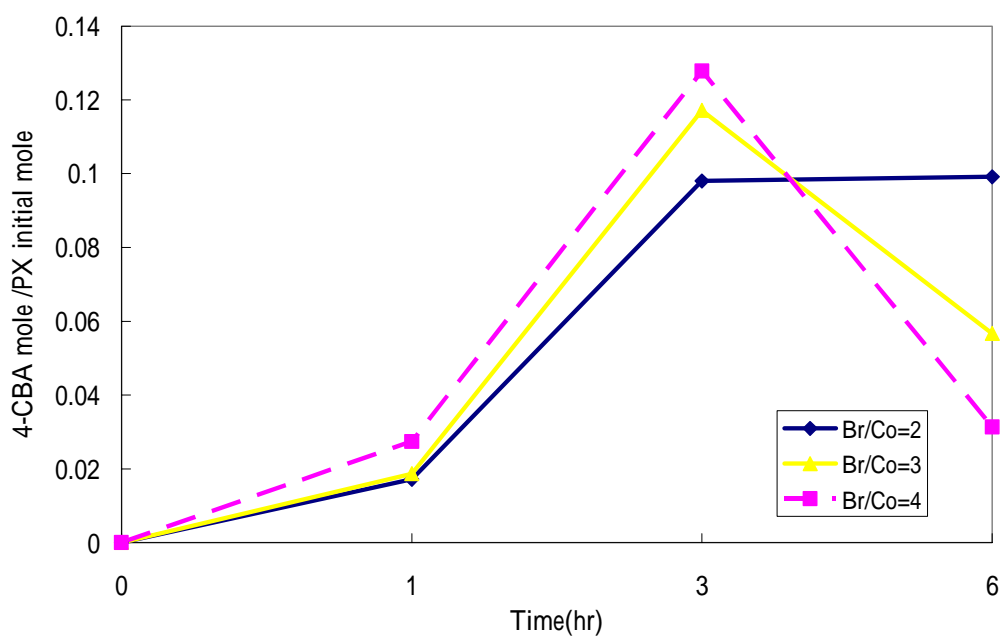


圖 4- 21 不同比例的觸媒組合，4-CBA 產率隨時間的變化圖

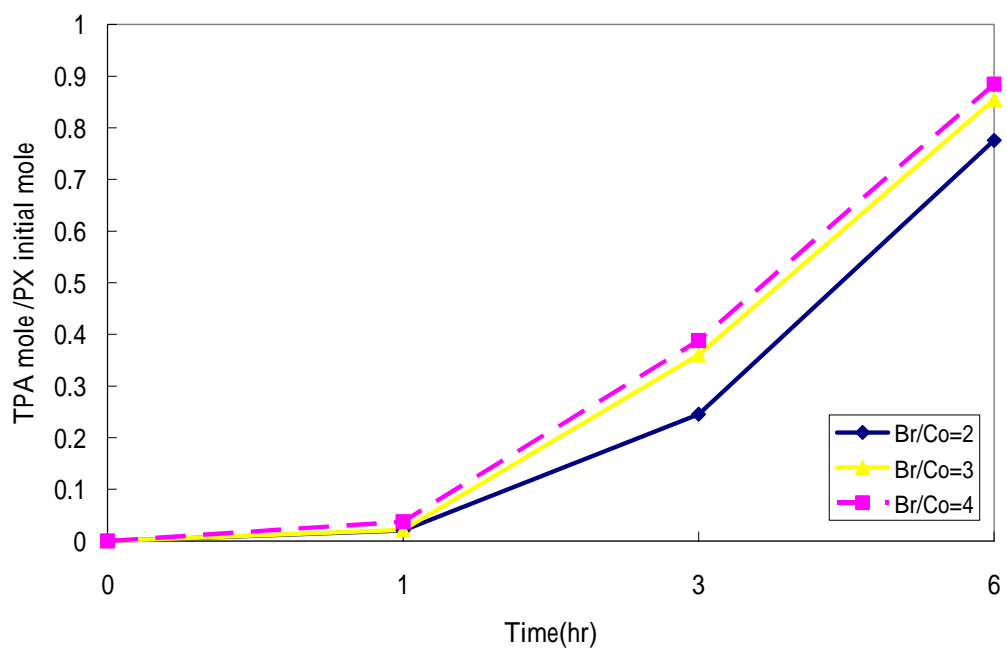


圖 4- 22 不同比例的觸媒組合，TPA 產率隨時間的變化圖

4-5 改變觸媒濃度的影響

當(HOAc)/(PX)=3/1(重量比)時，使用 Br/Co=4 (MnBr₂ 4H₂O、CoBr₂ 分別為 2.25×10⁻⁴ mole-2.25×10⁻⁴ mole)進行反應 6 小時，其 TPA 產率為 88.47%。而工業界操作的反應時間為 0.5~3 小時，所以嘗試改變觸媒莫耳數，將觸媒量調至原來的 2 倍(亦即 MnBr₂ 4H₂O、CoBr₂ 莫耳數分別為 4.5×10⁻⁴ mole-4.5×10⁻⁴ mole)來進行反應，觀察各個成份產率變化，以期能縮短反應時間並提高 TPA 產率達 90%以上。

由表 4-27 及圖 4-23，可知當觸媒量增加為 2 倍時，反應在 3 小時便已達到 85.3%，已接近原來 6 小時之產率 88.47%，而在觸媒量增加為 2 倍時反應 6 小時，其 TPA 產率提高至 92.58%，反應時間增加為 9 小時其 TPA 產率達 95.1%。

在不同反應時間去觀察各產物的產率變化(如圖 4-24 至 4-29)，觸媒的莫耳數增加其反應速率也隨之加快。當觸媒量增加為 2 倍時，反應時間達 1 小時，反應物 PX 已完全轉化，所有中間產物有一最大產率而後開始慢慢減少。觀察在相同反應時間 3 小時，除了 TPA 產率隨著觸媒莫耳數增加而提高，其餘中間產物則隨觸媒莫耳數增加而減少，可知觸媒濃度對於反應速率有很大的影響。

表 4- 27 (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 (MnBr₂ 4H₂O、 CoBr₂ 分別為 4.5×10⁻⁴ mole-4.5×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm)之反應結果

Time(hr)	0	1	3	6	9
成份 mole / initial PX mole					
TPA	0	0.2598	0.8531	0.9258	0.9510
4-CBA	0	0.1323	0.0699	0.0308	0.0288
TA	0	0.0035	0.0011	0.0003	0.0003
PT	0	0.5961	0.0374	0.0196	0.0182
TALD	0	0.0055	0.0001	0	0.0002
PX	1	0.0025	0	0	0

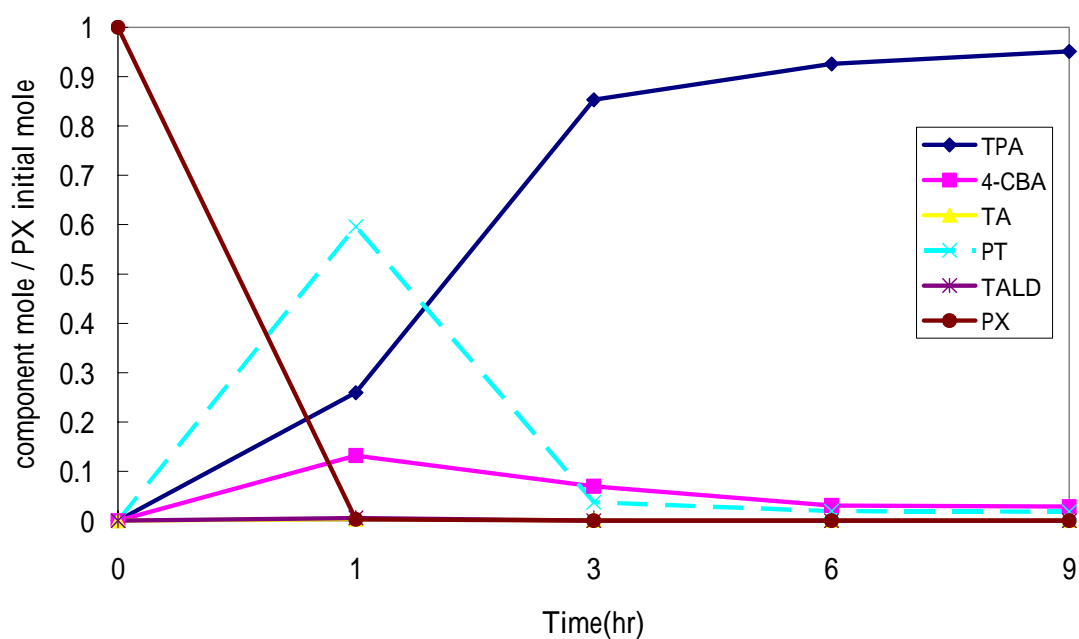


圖 4- 23 (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 (MnBr₂ 4H₂O、 CoBr₂ 分別為 4.5×10⁻⁴ mole-4.5×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm)之反應結果

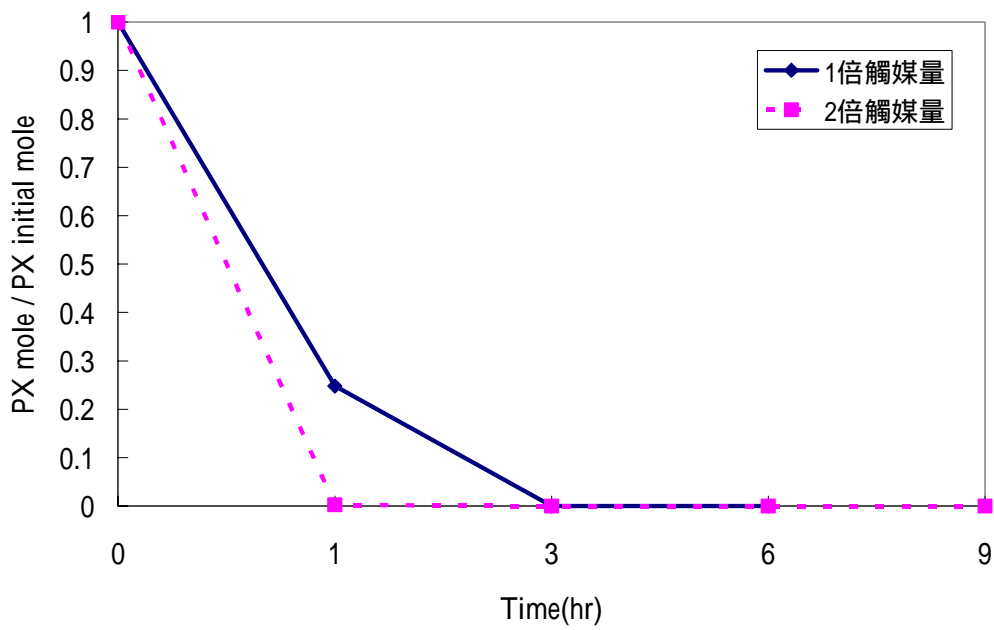


圖 4- 24 不同觸媒濃度下，PX 轉化率隨時間的變化圖

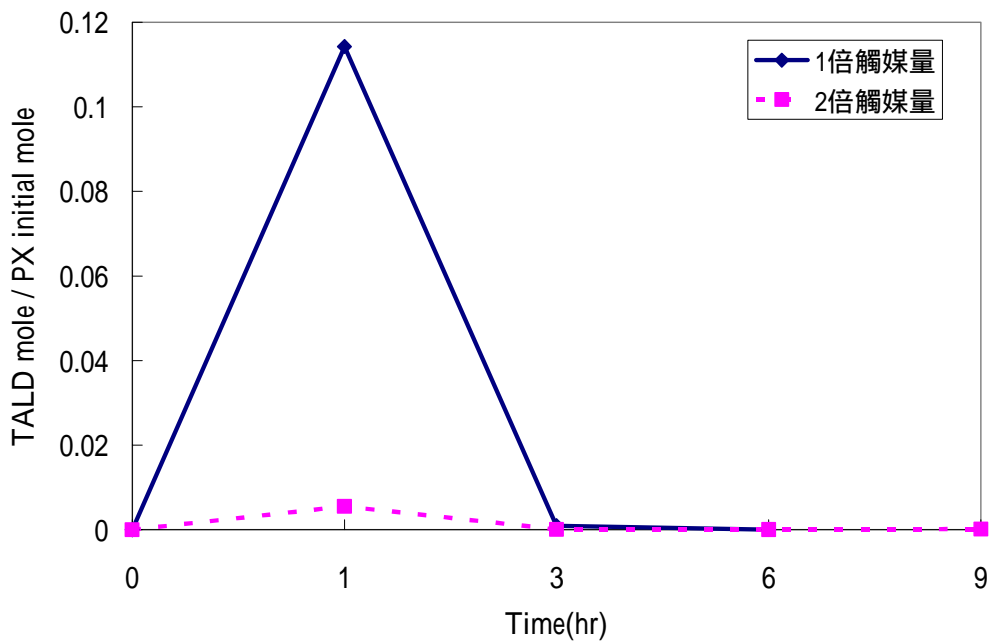


圖 4- 25 不同觸媒濃度下，TALD 產率隨時間的變化圖

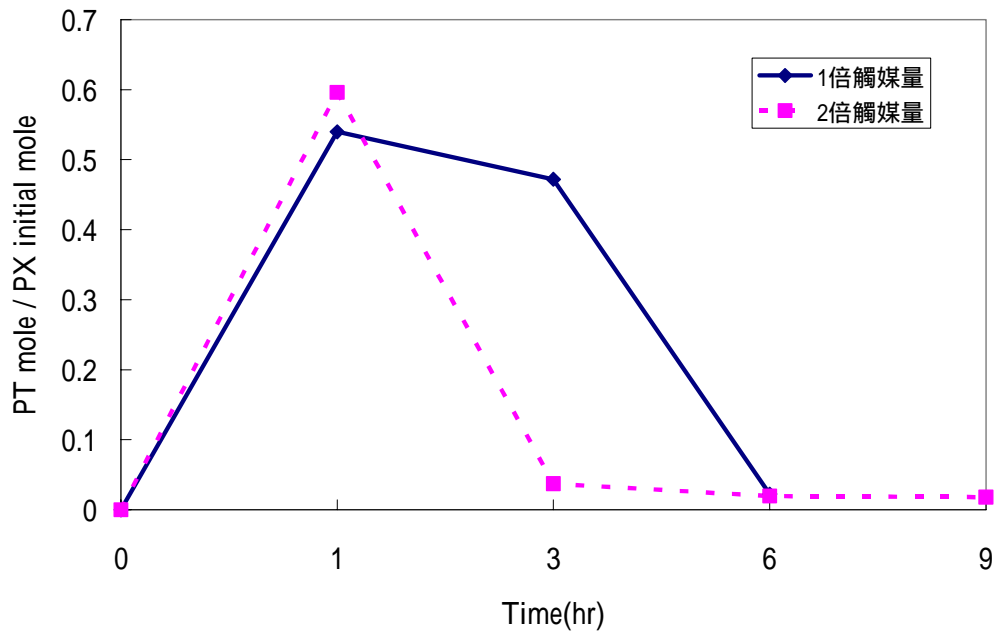


圖 4- 26 不同觸媒濃度下，PT 產率隨時間的變化圖

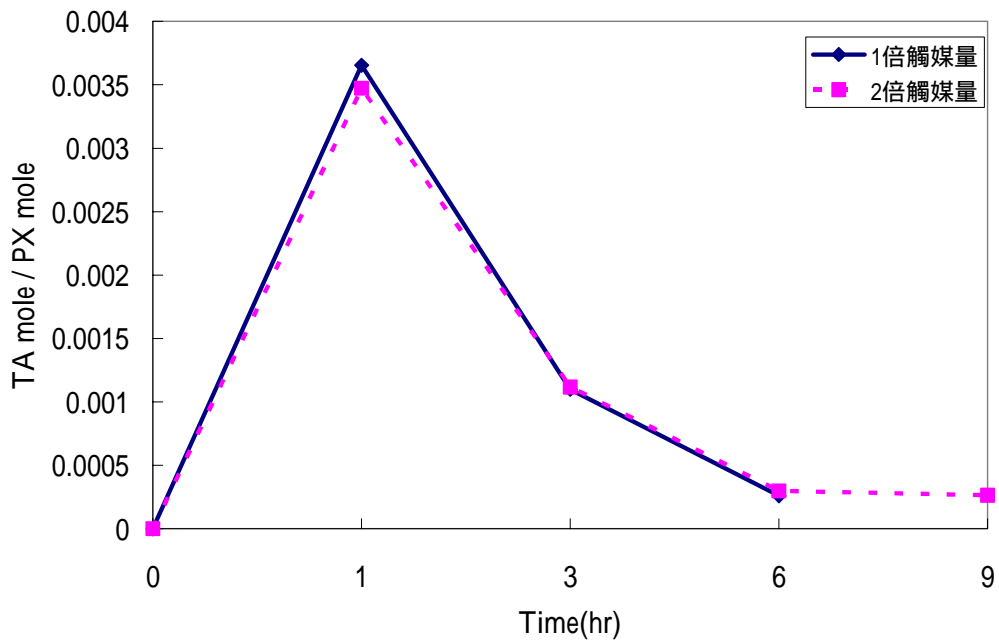


圖 4- 27 不同觸媒濃度下，TA 產率隨時間的變化圖

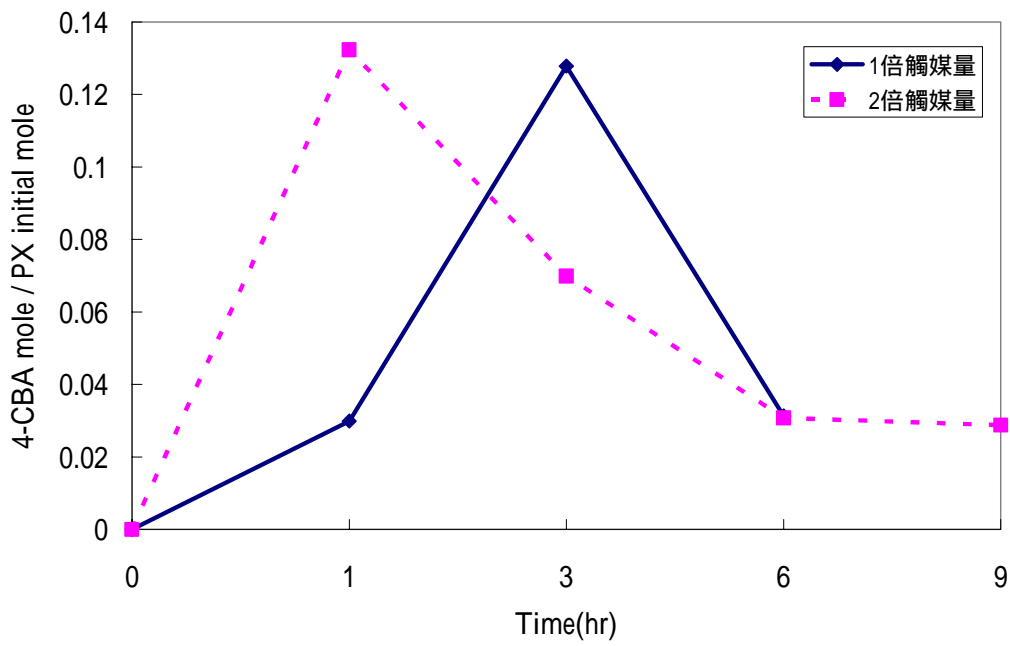


圖 4-28 不同觸媒濃度下，4-CBA 產率隨時間的變化圖

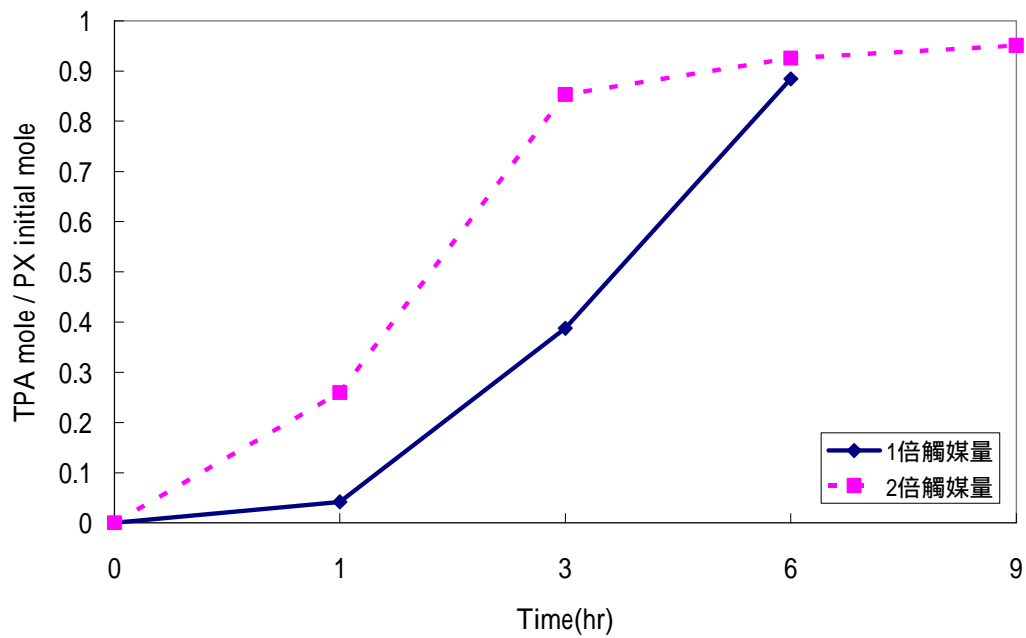


圖 4-29 不同觸媒濃度下，TPA 產率隨時間的變化圖

4-5-1 改變觸媒濃度之動力學評估

我們可利用第二章 2-4-3 裡面的公式以 Trial & error 的方式計算出反應速率常數，可得到 1 倍及 2 倍觸媒量之反應速率常數 k 值，如表 4-28 所示：

表 4-28 不同觸媒濃度之反應速率常數值

$k(1/\text{hr})$	1 倍觸媒量	2 倍觸媒量
k_1	1.395	5.976
k_2	4.246	8.498
k_3	0.351	0.718
k_4	1.026	3.336

將 k 值代入第二章 2-4-3 裡面的公式可得到不同時間下各成份濃度之理論值(表 4-29 ~ 4-30)，將之與實驗值(表 4-26 ~ 4-27)做比較，可得到圖 4-30 ~ 4-31。

表 4- 29 (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4(MnBr₂ 4H₂O、 CoBr₂ 分別為 2.25×10⁻⁴ mole-2.25×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm)之理論結果

Time(hr) 成份 mole / initial PX mole	0	1	3	6
TPA	0	0.0682	0.3378	0.9133
4-CBA	0	0.0299	0.1619	0.0864
PT	0	0.5398	0.4776	0.1766
TALD	0	0.1143	0.0074	0.0001
PX	1	0.2478	0.0152	0.0002

表 4- 30 (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4 (MnBr₂ 4H₂O、 CoBr₂ 分別為 4.5×10⁻⁴ mole-4.5×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm)之理論結果

Time(hr) 成份 mole / initial PX mole	0	1	3	6	9
TPA	0	0.2632	0.8167	0.9787	0.9995
4-CBA	0	0.1323	0.0394	0.0046	0.0005
PT	0	0.5961	0.1439	0.0167	0.0019
TALD	0	0.0055	0	0	0
PX	1	0.0025	0	0	0

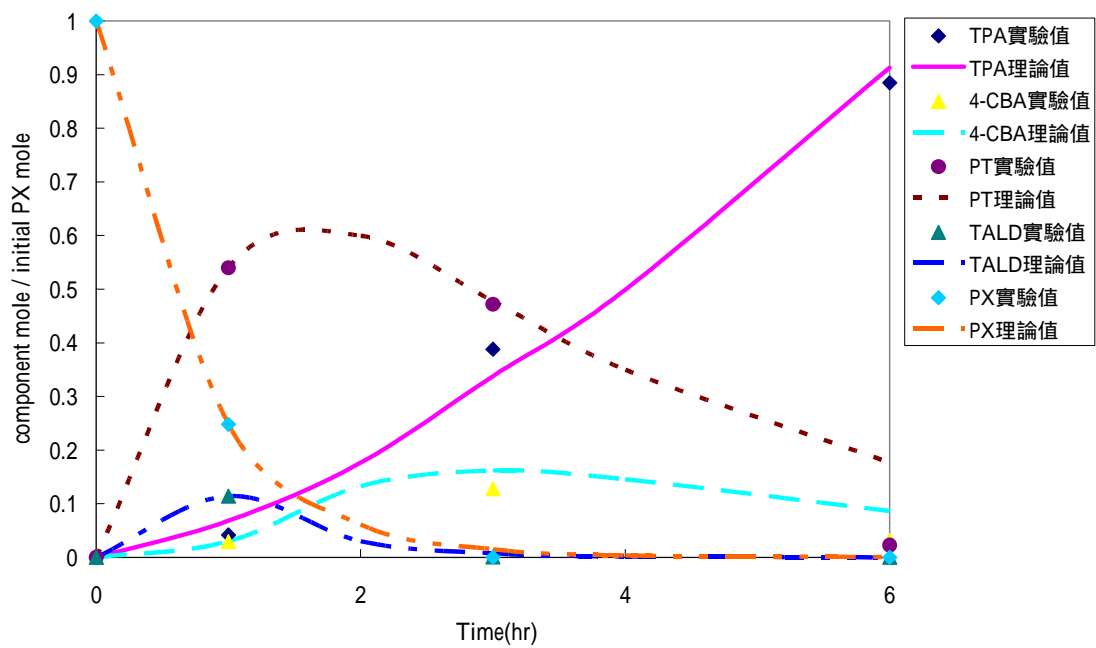


圖 4- 30 (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4(MnBr₂ 4H₂O、 CoBr₂ 分別為 2.25×10⁻⁴ mole-2.25×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm) , 各成份理論值與實驗值之比較

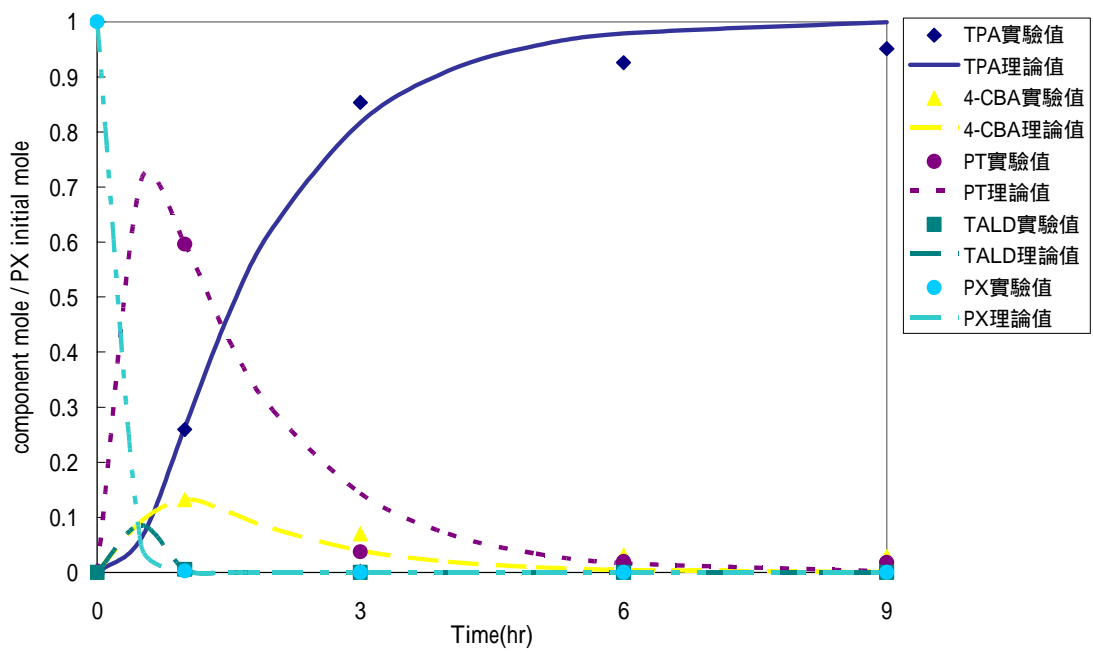


圖 4- 31 (HOAc)/(PX)=3/1 , Br/Co=4(MnBr₂ 4H₂O、 CoBr₂ 分別為 4.5×10⁻⁴ mole-4.5×10⁻⁴ mole) , O₂(10 atm) , 各成份理論值與實驗值之比較

將得到之 k 值代入所假設之 1 級反應速率式，可得到 r_{im} 與 r_{ic} ，
 利用 Nonlinear Least-Squares Analysis 可得到 σ ，如表 4-31 所示。

σ 值較大，表示實驗值與理論值偏差較大。考慮到可能因反應時
 環境之組成變化大，因此無法以簡單的一級反應來計算。

表 4-31 σ 值

σ	1 倍觸媒量	2 倍觸媒量
PX	0.015	5.6×10^{-8}
TALD	0.026	9.14×10^{-4}
PT	0.042	0.045
4-CBA	0.024	0.124
TPA	0.047	0.095

第五章 結論與建議

5-1 結論

本論文主要是探討使用過渡金屬/溴離子觸媒催化對二甲苯之氧化反應，尋求具有最佳反應性能的觸媒組合。反應主要分以下幾個部份討論：

1. 觸媒組成篩選：本實驗研究 Co-Mn-Br 觸媒催化 PX 選擇性氧化反應，文獻上討論皆以 metal/Br 觸媒為佳。本實驗選用 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作為溴離子之來源，經由與 MnBr_2 對照實驗測試，其對 PX 的轉化率、TPA 的產率，皆較優於使用 MnBr_2 ，也較易保存。
2. Br/Co 之莫耳數篩選：本實驗在固定 Co/Mn=1/1，改變不同的 Br/Co 比，發現 Br/Co=4 其具有較佳的催化性能，在考慮工業界反應時間較短，因此提高觸媒用量，希望能在縮短時間下而得到高產率，而在觸媒量增加至原來的 2 倍，在反應 6 小時就有 92% 的 TPA 產率，在反應 9 小時後，更是達到 95% 的高產率。
3. 使用 MnBr_2 、 CoBr_2 、 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 及 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 作為觸媒組合時，其最佳條件為 Co/Mn/Br=1/2/4， $w(\text{HOAc})/w(\text{PX})=4/1$ ，170，最高

產率為 90%。而使用 $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 CoBr_2 、及 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 作為觸媒組合時，其最佳條件為 $\text{Co/Mn/Br}=1/1/4$ ， $w(\text{HOAc})/w(\text{PX})=3/1$ ，150，最高產率為 95%。後者其溫度、反應物重及產率等條件皆較前者好。

4. 當觸媒增加為 2 倍時，其反應速率常數值也約為增加 2 倍，表示此反應為 reaction control。

5-2 建議

1. 若以較高的溫度進行製備對苯二甲酸之實驗時，要能有效的移除其反應熱，避免造成反應溫度過高，導致實驗誤差，降低其再現性。
2. 由於溴化物易腐蝕反應器，因此文獻中⁽²³⁾提到，在對二甲苯的氧化反應中，可用 1,3,5-trihydroxyisocyanuric acid (THICA) 取代溴離子，在 THICA (3mole%)/Co(OAc)₂(0.5mole%)/Mn(OAc)₂(0.5mole%)，100 °C、0.1MPa(O₂)的條件下，TPA 的產率可達 95%。以 N-乙酰氧基萘二甲酰亞胺替代 THICA，TPA 的產率可提高至 97%。

參考文獻

- [1] 李玉如，「合成對苯二甲酸觸媒之研究」，東海大學化學工程研究所論文，2006。
- [2] 陳宏謨，「最新 PET 工程塑膠的應用」，化工技術第一卷第六期，115-122，1993。
- [3] 韓非，「PTT 纖維的制備及應用」，合成纖維工業第 2 卷第 5 期，34-36，1997。
- [4] 錢伯章，「PBT 市場與生產和改性技術」，塑料工業第 33 卷，78-80，2005。
- [5] 曾建臻，「PTA 生產技術的演進」，化工技術第 14 卷第 10 期，174-184，2006。
- [6] Basudeb Saha, James H. Espenson, Combined acid additives and the MC catalyst for the autoxidation of p-xylene to terephthalic acid, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 241, 33–38, 2005.
- [7] Youwei Cheng, Xi Li, Lijun Wang, and Qinbo Wang, Optimum Ration of Co/Mn in the Liquid-Phase Catalytic Oxidation of p-Xylene to Terephthalic Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 4156-4126, 2002.
- [8] Xiao-jin Chen, Study on the oxidation process technology development of PTA unit. *Polyester Industry (China)*, 15, 5-7, 2002.

- [9] 李世威，「製備對苯二甲酸之觸媒改進之研究」，東海大學化學工程研究所論文，2007。
- [10] L. Wang, X. Li, G. Xie, Y. Cheng, J. Sima, Studies on the Kinetics of the p-Xylene Liquid-Phase Catalytic Oxidation (I): Mechanism and Kinetic Model. *J. Chem. Ind. Eng. (China)*, 54, 946-952, 2003.
- [11] G. Xie, X. Li, J. Niu, Studies on the Kinetics of the p-Xylene Liquid-Phase Catalytic Oxidation (II): Temperature Effect. *J. Chem. Ind. Eng. (China)*, 54, 1013-1016, 2003.
- [12] Y. Cheng, X. Li, J. Niu, Studies on the Kinetics of the p-Xylene Liquid-Phase Catalytic Oxidation (III): Catalyst Effect. *J. Chem. Ind. Eng. (China)*, 55, 580-585, 2004.
- [13] 王紅軍，「對二甲苯低溫氧化反應動力學研究進展」，信陽師範學院學報，第 18 卷第 4 期，2005。
- [14] Q. Wang, X. Li, L. Wang, Y. Cheng, G. Xie, Effect of Water Content on the Kinetics of p-Xylene Liquid-Phase Catalytic Oxidation to Terephthalic Acid., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(13), 4518-4522, 2005.
- [15] Youwei Cheng, Xi Li, Qinbo Wang, and Lijun Wang, Effects of Guanidine on the Liquid-Phase Catalytic Oxidation of p-Xylene to Terephthalic Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 7756-7760, 2005.
- [16] Qinbo Wang, Xi Li, Lijun Wang, Youwei Cheng, and Gang Xie, Kinetics of p-Xylene Liquid-Phase Catalytic Oxidation to Terephthalic Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 261-266, 2005.

- [17] Alberto Cincotti, Roberto OrruÁ , Giacomo Cao, Kinetics and related engineering aspects of catalytic liquid-phase oxidation of p-xylene to terephthalic acid, *Catalysis Today*, 52, 331-347, 1999.
- [18] 代偉，陳筱金，成有為，李希，「含水量對對二甲苯氧化主反應過程的影響」，*石油化工*，第 32 卷第 11 期，2003。
- [19] 王麗軍，李希，張建宏，成有為，代偉，「對二甲苯氧化工藝含水量的研究」，*化學反應工程與工藝*，第 21 卷第 2 期，2005。
- [20] 成有為，李希，牛俊峰，「PX 氧化過程中 Mn 催化劑沉澱機理研究」，*浙江大學學報（工學版）*，第 37 卷第 4 期，2003。
- [21] 主編：孫逸民，陳玉舜，趙敏勳，謝明學，劉興鑑，「儀器分析」，全威圖書股份有限公司，第五版，2004。
- [22] 李維群，「PTA 氧化工藝優化」，*聚酯工業*，第 20 卷第 6 期，2007。
- [23] 姜瑞霞，暢延青，唐泓，邢素英，謝在庫，「對二甲苯氧化非溴催化體系研究新進展」，*石油化工(China)*，第 36 卷第 1 期，2007。

附錄

表 1 Rxn time =3hr , 100 , O₂(10atm) , w(HOAc)/w(PX)=12/1 , 觸媒之用量

觸媒 (mole) ×10 ⁻⁴ Co/Mn/Br	CoBr ₂	Co(OAc) ₂	MnBr ₂	Mn(OAc) ₂
1/2/2	1.5	-	3	-
1/2/3	0.75	0.75	1.5	1.5
1/2/4	1.5	-	1.5	1.5

表 2 Rxn time =3hr , 100 , O₂(10atm) , w(HOAc)/w(PX)=12/1 之反應結果

成份 mole / initial PX mole Co/Mn/Br	1/2/2	1/2/3	1/2/4
TPA	0.0029	0.0051	0.0041
4-CBA	0.0023	0.0045	0.0051
TA	0.0015	0.0032	0.0037
PT	0.0664	0.1257	0.1341
TALD	0.1824	0.2220	0.2583
PX	0.7501	0.5977	0.6017

表 3 Rxn time =3hr , 110 , O₂(10atm) , w(HOAc)/w(PX)=3/1 , 觸媒

之用量

觸媒 (mole) ×10 ⁻⁴ Co/Mn/Br	CoBr ₂	Co(OAc) ₂	MnBr ₂	Mn(OAc) ₂
	1/1/4	4.5		4.5
1/2/4		4.5	9	
1/3/4	2.25	2.25	6.75	6.75

表 4 Rxn time =3hr , 110 , O₂(10atm) , w(HOAc)/w(PX)=3/1 之反

應結果

成份 mole / initial PX mole	Co/Mn/Br 1/1/4	1/2/4	1/3/4
TPA	0.00286	0.057732	0.017813
4-CBA	0.002252	0.059266	0.026731
TA	0.001459	0.00752	0.007775
PT	0.066389	0.644278	0.45166
TALD	0.182367	0.112824	0.21126
PX	0.750146	0.064734	0.257891

表 5 $w(\text{HOAc})/w(\text{PX})=3/1$ (重量比), 100 , $\text{O}_2(10\text{atm})$, 觸媒之用量

觸媒 (mole) $\times 10^{-4}$ Co/Mn/Br	CoBr_2	$\text{Co}(\text{OAc})_2$	MnBr_2	$\text{Mn}(\text{OAc})_2$
1/2/3	2.25	2.25	4.5	4.5

表 6 $w(\text{HOAc})/w(\text{PX})=3/1$ (重量比) , 100 , $\text{Co/Mn/Br}=1/2/3$,

$\text{O}_2(10\text{atm})$, 之反應結果

Time (hr) 成份 mole / initial PX mole	0	3	6	9
TPA	0	0.0085	0.0372	0.0569
4-CBA	0	0.0096	0.0392	0.0514
TA	0	0.0046	0.0060	0.0061
PT	0	0.2329	0.6591	0.6740
TALD	0	0.2229	0.1265	0.1238
PX	1	0.4491	0.1320	0.0878

表 7 Rxn time =6hr , (HOAc)/(PX)=3/1(重量比) , Co/Mn/Br=1/2/3 ,

O₂(10atm) , 不同溫度下之反應結果

溫度()	100	110	130	150
成份 mole / initial PX mole				
TPA	0.0372	0.1587	0.7842	0.8351
4-CBA	0.0392	0.1065	0.0836	0.0442
TA	0.0060	0.0032	0.0014	0.0012
PT	0.6591	0.5167	0.0387	0.0236
TALD	0.1265	0.0021	0.0001	0.0003
PX	0.1320	0.0007	0	0