

摘要

本論文研究 Pd@SiO₂ 和 Pd@SiO₂(H₂, 100)核殼式觸媒催化對羧基苯甲醛 (4-CBA) 氫化反應之性能。討論反應溫度、加熱過程、反應時間對於對甲基苯甲酸 (p-TOL 或 PT) 生成率的影響。通過 BET 分析觸媒的比表面積、孔徑分佈, XRD 分析晶體結構, SEM 分析觸媒粒子表面狀況, TEM 分析觸媒內部結構。

本研究結果顯示在氫氣過量的條件下, 過高的反應溫度將導致副產物對甲基環己甲酸 (MCHCA) 的產生。觸媒 Pd@SiO₂ 在反應條件為氫氣壓力 200psi、溫度 210 、反應時間 1 小時, PT 產率可達 99% 以上; 觸媒 Pd@SiO₂(H₂, 100) 在反應條件為氫氣壓力 200psi、溫度 150~170 、反應時間 1 小時, PT 產率可達 99% 以上。

Abstract

This thesis studied the performance of Pd@SiO₂ and Pd@SiO₂ (H₂,100) catalyst for hydrogenation of 4-carboxybenzaldehyde (4-CBA) to p-Toluic acid (PT), which is used for the purification of terephthalic acid. The catalyst were characterized with BET, XRD, SEM, TEM and CO chemisorption.

Experiment results indicated that PT generation rate was sensitive to the reaction temperature and reaction time. For Pd@SiO₂, the optimum reaction condition was 200 psi, 210 and one hour reaction time, the best PT yield was more than 99%. For Pd@SiO₂ (H₂,100), the optimum reaction condition was 200 psi, 150~170 and one hour reaction time, the best PT yield was more than 99%.

致謝

本篇論文之得以完成，首先要感謝的是我的指導教授李國禎 博士，於東海化工所這兩年時間內，在學業上和實驗上的指導與糾正，使我獲益良多，並得以順利完成學業，在此景線上個人最深的謝意。

感謝實驗室同學楊正妮、周佩青於課業與實驗上的問題共同討論，也要感謝學長劉明珽在研究所期間，學業與實驗上的指導與協助，另外也要感謝學弟朱伯勳在電腦軟硬體上的協助。

最後，僅以此文之研究成果獻給所有關愛我的師長、家人與朋友。

目錄

中文摘要

英文摘要

目錄

表目錄

圖目錄

第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 對苯二甲酸製程簡介	4
1-3 研究動機	6
1-4 研究目的	7
第二章 文獻回顧	8
2-1 前言	8
2-2 氫化反應	10
2-3 制備奈米級鈹粒子	11
2-3.1 液相化學合成法	11
2-3.2 PVP 穩定化金屬奈米粒	11
2-4 核-殼結構 (Core-shell structure) 之奈米粒子	14

2-4.1 高分子披覆	15
2-4.2 無機物披覆	17
2-4.3 生化分子的披覆	18
第三章 實驗系統	19
3-1 材料	19
3-1.1 實驗藥品	19
3-1.2 實驗氣體	20
3-1.3 實驗儀器設備	21
3-2 觸媒製備的方法	23
3-3 對羧基苯甲醛 (4-CBA) 的觸媒氫化反應	24
3-4 產物分析-高效能液相層析儀	26
3-4.1 高解析液相層析儀	27
3-4.2 定性分析	28
3-4.3 定量分析	30
3-5 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (TFSEM)	34
3-6 X 射線繞射實驗 (XRD)	35
3-7 表面積與孔洞分析實驗 (BET)	37
3-7.1 BET 表面積之測定原理	37
3-7.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗	42

3-8	電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy)	44
3-9	程溫還原 (TPR)	45
3-10	感應耦合電漿原子發射光譜分析法 (ICP-AES)	47
3-11	金屬分散度測定	48
第四章 實驗結果與討論		50
4-1	改變反應溫度對PT生成率與4-CBA轉化率之影響	52
4-2	加熱過程對PT生成率與4-CBA轉化率之影響	63
4-3	反應時間對PT產率與4-CBA轉化率之影響	67
4-4	熱場發掃描式電子顯微鏡 (TFSEM) 之分析	70
4-5	穿透式電子顯微鏡 (TEM) 之分析	77
4-6	X光繞射分析儀 (XRD) 之分析	78
4-7	表面積與孔洞測定儀 (BET) 之分析	81
4-8	觸媒之金屬含量與分散度	83
4-9	反應級數及活化能	84
4-10	程溫還原結果	93
第五章 結果與建議		94
5-1	結論	94
5-2	建議	94
第六章 參考文獻		95

表目錄

表 3-1	藥品等級與製造商一覽表	19
表 3-2	氣體純度與購買公司一覽表	20
表 3-3	儀器設備型號與廠商一覽表	21
表 3-4	HPLC 滯留時間	28
表 3-5	4-(Hydroxymethyl) benzoic acid 濃度與面積	31
表 3-6	4-carboxybenzaldehyde 濃度與面積	32
表 3-7	p-Toluic acid 濃度與面積	33
表 4-1	Pd@SiO ₂ 不同反應溫度對 PT 生成率之影響	53
表 4-2	Pd@SiO ₂ (H ₂ , 100) 不同反應溫度對 PT 生成率之影響	56
表 4-3	Pd/C 不同反應溫度對 PT 生成率之影響	59
表 4-4	加熱過程 PT 生成率 VS 溫度	63
表 4-5	加熱過程 PT 生成率 VS 溫度	64
表 4-6	在 150 下,反應時間對 PT 生成率之影響	67
表 4-7	在 150 下,反應時間對 PT 生成率之影響	68
表 4-8	不同觸媒之晶格大小	79
表 4-9	觸媒 Pd@SiO ₂ 比表面積、孔洞大小分	81
表 4-10	觸媒之金屬含量與分散度	83
表 4-11	觸媒 Pd@SiO ₂ , 0 , -ln(1-x) vs. t	87

表 4-12	觸媒 Pd@SiO ₂ , 30 , -ln(1-x) vs. t	87
表 4-13	觸媒 Pd@SiO ₂ , 溫度(K) vs. k	89
表 4-14	觸媒 Pd@SiO ₂ (H ₂ , 100), 0 , -ln(1-x) vs. t	90
表 4-15	觸媒 Pd@SiO ₂ (H ₂ , 100), 30 , -ln(1-x) vs. t	90
表 4-16	觸媒 Pd@SiO ₂ (H ₂ , 100), 溫度(K) vs. k	92

圖目錄

圖 3-1	氫化反應實驗裝置圖	25
圖 3-2	4-(Hydroxymethyl) benzoic acid 波峰滯留時間分析圖	29
圖 3-3	4-carboxybenzaldehyde 波峰滯留時間分析圖	29
圖 3-4	p-Toluic acid 波峰滯留時間分析圖	30
圖 3-5	4-(Hydroxymethyl) benzoic acid 標準曲線	31
圖 3-6	4-carboxybenzaldehyde 標準曲線	32
圖 3-7	p-Toluic acid 標準曲線	33
圖 3-8	吸附曲線的形式	38
圖 3-9	遲滯現象的型態	42
圖 3-10	TPR 裝置圖	46
圖 4-1	Pd@SiO ₂ 不同反應溫度對 PT 生成率之影響	54
圖 4-2	Pd@SiO ₂ (H ₂ , 100) 不同反應溫度對 PT 生成率之影響	57
圖 4-3	Pd/C 不同反應溫度對 PT 生成率之影響	60
圖 4-4	觸媒 Pd/C, Pd@SiO ₂ , Pd@SiO ₂ (H ₂ , 100)PT 生成率疊圖	61
圖 4-5	加熱過程對 4-CBA 殘留量之影響	65
圖 4-6	加熱過程對 4-(Hydroxymethyl) benzoic acid 產率之影響	66
圖 4-7	加熱過程對 PT 生成率之影響	66

圖 4-8	恆溫過程對 PT 生成率之影響	69
圖 4-9	Pd@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖($\times 500$)	71
圖 4-10	Pd@SiO ₂ (air) 觸媒之 TFSEM 圖($\times 550$)	71
圖 4-11	Pd@SiO ₂ ($\times 2500$) 觸媒之 TFSEM 圖($\times 2,500$)	72
圖 4-12	Pd@SiO ₂ (air) 觸媒之 TFSEM 圖($\times 2,500$)	72
圖 4-13	Pd@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖($\times 8000$)	73
圖 4-14	Pd@SiO ₂ (air) 觸媒之 TFSEM 圖($\times 8,000$)	73
圖 4-15	Pd@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖($\times 14,000$)	74
圖 4-16	Pd@SiO ₂ (air)觸媒之 TFSEM 圖(14,000)	74
圖 4-17	Pd@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖(30,000)	75
圖 4-18	Pd@SiO ₂ (air)觸媒之 TFSEM 圖($\times 30,000$)	75
圖 4-19	Pd@SiO ₂ 觸媒之 TFSEM 圖($\times 40,000$)	76
圖 4-20	Pd@SiO ₂ (air)觸媒之 TFSEM 圖($\times 40,000$)	76
圖 4-21	Pd@SiO ₂ 觸媒之 TEM 圖($\times 20000$ 倍)	77
圖 4-22	Pd@SiO ₂ 觸媒之 TEM 圖($\times 100000$ 倍)	77
圖 4-23	Pd@SiO ₂ 觸媒之 XRD 分析圖譜	79
圖 4-24	Pd@SiO ₂ (H ₂ , 50) 觸媒之 XRD 分析圖譜	80
圖 4-25	Pd@SiO ₂ (H ₂ , 100))觸媒之 XRD 分析圖譜	80
圖 4-26	Pd@SiO ₂ 觸媒之吸脫附平衡曲線	81

圖 4-27	Pd@SiO ₂ 觸媒之孔徑分布	82
圖 4-28	觸媒 Pd@SiO ₂ , -ln(1-x) vs. t 作圖求反應級數	88
圖 4-29	觸媒 Pd@SiO ₂ , lnk vs. 1/T 作圖求反應活化能	89
圖 4-30	觸媒 Pd@SiO ₂ (H ₂ , 100), -ln(1-x) vs. t 作圖求反應級數	91
圖 4-31	觸媒 Pd@SiO ₂ (H ₂ , 100), lnk vs. 1/T 作圖求反應活化能	92
圖 4-32	Pd@SiO ₂ TPR 圖譜	93