

摘要

本論文研究 0.5% 及 5% Pd/C 觸媒上催化對羧基苯甲醛 (4-CBA) 氫化反應之性能，此氫化反應的作用為純化對苯二甲酸 (TPA)。我們探討反應溫度、反應時間、氫氣壓力、觸媒量、反應物濃度等對氫化反應產物 (對甲基苯甲酸) 之生成率的影響。我們使用 BET 表面分析儀分析 Pd/C 的比表面積、孔徑分佈和孔型結構，X-射線繞射儀分析 Pd/C 觸媒之晶體結構，熱場發射掃描式電子顯微鏡分析了表面狀況。

本研究結果顯示反應時間增長、觸媒量之增加對 PT 生成量影響不大，且在氫氣過量的條件下，隨著反應時間增長，副反應產生。而反應溫度、氫氣壓力和反應濃度對氫化反應之產物生成量的影響顯著。最佳之反應條件為壓力 200 psi、溫度 270 °C 下反應 1 小時，在此條件下最佳之產物的產率為 99.60%。

Abstract

This thesis studied the performance of Pd/C catalyst for hydrogenation of 4-carboxybenzaldehyde (4-CBA) to p-Toluic acid (PT), which is used for the purification of terephthalic acid. The dependence of PT generation rate on the reaction conditions, such as temperature, time, hydrogen pressure, reactant concentration and the amount of catalyst were carefully investigated. BET surface analyzer was used to characterize surface area, pore diameter distribution and pore structure of Pd/C catalyst. XRD was used for analyzing the crystal structure of Pd/C catalyst. TFSEM was used to characterize the morphology of Pd/C catalyst.

Results indicated that the amount of catalyst and reaction time had little effect on PT generation rate. In the excess of hydrogen, side reaction was occurred at long reaction time. PT generation rate was sensitive to reaction temperature, hydrogen pressure and reactant concentration. The optimum reaction condition was 200 psi, 270 °C and one hour reaction time, the best PT yield was 99.60 %.

誌謝

時光飛逝，兩年的研究所生活即將落下休止符，回想起這段日子裡，除了進一步獲得許多專業領域的知識，也結識許多好友，兩年的研究所歲月不僅充實也相當多采多姿。這段日子裡，由於許多人的幫助，使得我的論文可以順利完成。

首先，感謝我的指導教授 李國禎老師，老師悉心的教導讓我在專業領域上的學習獲益匪淺，對於我在研究上遇到的疑難，給予許多指導，使得我的實驗過程得以順利進行；亦感激 王奕凱老師和 吳榮宗老師提供我許多實驗上的寶貴建議，使我的論文內容能夠更加完整而嚴謹。

另外也感謝實驗室的學長、同學及學弟妹們，有你們的陪伴，實驗室總是歡笑不斷，兩年的實驗室生活相當愉快。而其他實驗室的好友們，也感謝你們給予我許多實驗及生活上的幫助，這段同甘共苦的時光將永遠留存在我心中。

最後，我要將這份成果獻給我的父母親，感謝你們這二十年來的細心照顧和栽培，你們對我的關心給我相當大的支持，使得我在求學的過程中無後顧之憂，我將謹記此份恩情，堅定積極地繼續邁向人生下一站。

目錄

中文摘要	-----
英文摘要	-----
誌謝	-----
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	-----2
1-3 研究動機	-----4
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 Pd/C 觸媒	-----11
第三章 實驗儀器	-----19

3-1	介紹藥品及設備-----	19
3-1.1	實驗藥品-----	19
3-1.2	實驗氣體-----	20
3-1.3	實驗儀器-----	21
3-2	觸媒製備的方法-----	22
3-2.1	載體鍛燒預處理--去除表面殘留雜質-----	22
3-2.2	活性碳載體氧氣鍛燒再處理--使碳黑表面具有含氧官能基--	22
3-2.3	以含浸法製備 0.5% Pd/C 觸媒-----	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(HPLC)-----	26
3-4.1	高解析液相層析儀-----	28
3-4.2	定性分析-----	29
3-4.3	定量分析-----	29
3-5	熱場發射掃描式電子顯微鏡(TFSEM)-----	33
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-----	43
第四章	結果與討論-----	44

4-1	反應時間對 4-CBA 氫化反應之影響	45
4-1.1	不同反應時間在 250 °C 下之反應	45
4-1.2	不同反應時間在 270 °C 下之反應	56
4-2	溫度對 4-CBA 氫化反應之影響	65
4-3	氫氣壓力對 4-CBA 氫化反應之影響	74
4-3.1	不同氫氣壓力在 270 °C 反應 1 小時的影響	74
4-3.2	不同氫氣壓力對加熱到 270 °C 反應的影響	76
4-3.3	不同氫氣壓力在 270 °C 反應 2 小時的影響	76
4-4	熱場發射掃描式電子顯微鏡 (TFSEM) 之分析	80
4-5	X 光繞射分析儀 (XRD) 之分析	86
4-6	表面積與孔洞測定儀 (BET) 之分析	89
第五章	結論與建議	92
5-1	結論	92
5-1.1	時間的變因	92
5-1.2	溫度的變因	92
5-1.3	氫氣壓力的變因	93
5-2	建議	94
第六章	參考文獻	95

表目錄

表 3-1	藥品等級與製造廠商一覽表-----	19
表 3-2	氣體純度與購買公司一覽表-----	20
表 3-3	儀器設備型號與製造廠商一覽表-----	21
表 3-4	HPLC 滯留時間-----	29
表 3-5	4-CBA 校正濃度與面積-----	30
表 3-6	PT 校正濃度與面積-----	31
表 4-1	不同反應時間下對 PT 生成率之影響 (250 , 0.0035 g 5% Pd/C)-----	46
表 4-2	不同反應時間下對 PT 生成率之影響 (250 , 0.007 g 5% Pd/C)-----	47
表 4-3	反應 1 小時改變觸媒量對 PT 生成率之影響(250 , 5% Pd/C) -----	50
表 4-4	反應 7 小時改變觸媒量對 PT 生成率之影響(250 , 5% Pd/C) -----	51
表 4-5	不同反應時間下對 PT 生成率之影響 (250 , 0.035 g 0.5% Pd/C)-----	53
表 4-6	反應 1 小時改變觸媒量對 PT 生成率之影響 (250 , 0.5% Pd/C)-----	55

表 4-7	不同反應時間下對 PT 生成率之影響 (270 , 0.0035 g 5% Pd/C)-----	57
表 4-8	不同反應時間下添加 1.9 g TPA 對 PT 生成率之影響(270 , 0.0035 g 5% Pd/C)-----	58
表 4-9	不同反應時間下添加 1.9 g TPA 對 PT 生成率之影響(270 , 0.035 g 0.5% Pd/C)-----	60
表 4-10	不同反應時間下添加 1.9 g TPA 對 PT 生成率之影響(270 , 0.00175 g 5% Pd/C)-----	62
表 4-11	不同反應時間下添加 1.8 g TPA 對 PT 生成率之影響(270 , 0.0035 g 5% Pd/C)-----	64
表 4-12	不同反應溫度下對 PT 生成率之影響 (1hr , 0.0035 g 5% Pd/C)-----	66
表 4-13	不同反應溫度下添加 1.9 g TPA 對 PT 生成率之影響 (1hr , 0.0035 g 5% Pd/C)-----	67
表 4-14	不同反應溫度下添加 1.9 g TPA 對 PT 生成率之影響 (1hr , 0.035 g 0.5% Pd/C)-----	69
表 4-15	不同反應溫度下添加 1.9 g TPA 對 PT 生成率之影響 (heating , 0.0035 g 5% Pd/C)-----	72
表 4-16	加熱到該點溫度所需時間-----	73

表 4-17	不同氫氣壓力下添加 1.9 g TPA 對 PT 生成率之影響 (1hr , 0.0035 g 5% Pd/C)-----	75
表 4-18	不同氫氣壓力下添加 1.9 g TPA 對 PT 生成率之影響 (heating , 0.0035 g 5% Pd/C)-----	77
表 4-19	不同氫氣壓力下添加 1.9 g TPA 對 PT 生成率之影響 (2hr , 0.0035 g 5% Pd/C)-----	78
表 4-20	不同觸媒之粒徑大小-----	87
表 4-21	觸媒之比較-----	89

圖目錄

圖 3-1	高溫鍛燒爐系統-----	23
圖 3-2	氫化反應實驗裝置圖-----	25
圖 3-3	4-CBA(4-carboxybenzaldehyde)之校正曲線圖-----	30
圖 3-4	PT(p-Toluic acid)之校正曲線圖-----	31
圖 3-5	HPLC 滯留時間分析圖-----	32
圖 3-6	吸附曲線的形式-----	38
圖 3-7	遲滯現象的型態-----	41
圖 4-1	反應時間對 PT 生成率之關係圖 (250 , 0.0035 g 5% Pd/C) -----	46
圖 4-2	反應時間對 PT 生成率之關係圖 (250 , 0.007 g 5% Pd/C) -----	47
圖 4-3	反應時間對 PT 生成率之關係圖(250 , 5% Pd/C)-----	48
圖 4-4	觸媒量對 PT 生成率之關係圖(250 , 1hr, 5% Pd/C)-----	50
圖 4-5	觸媒量對 PT 生成率之關係圖(250 , 7hr, 5% Pd/C)-----	51
圖 4-6	反應時間對 PT 生成率之關係圖(250 , 0.035 g 0.5% Pd/C) -----	53
圖 4-7	反應時間對 PT 生成率之關係圖(250)-----	54
圖 4-8	觸媒量對 PT 生成率之關係圖(250 , 1hr, 0.5% Pd/C)-----	55
圖 4-9	反應時間對 PT 生成率之關係圖 (270 , 0.0035 g 5% Pd/C)	

	-----	57
圖 4-10	反應時間對 PT 生成率之關係圖(270 , 0.0035 g 5% Pd/C)	
	-----	58
圖 4-11	反應時間對 PT 生成率之關係圖(270 , 0.0035 g 5% Pd/C)	
	-----	59
圖 4-12	反應時間對 PT 生成率之關係圖(270 , 0.035 g 0.5% Pd/C)	
	-----	60
圖 4-13	反應時間對 PT 生成率之關係圖(270)-----	61
圖 4-14	反應時間對 PT 生成率之關係圖(270 , 0.00175 g 5% Pd/C)	
	-----	62
圖 4-15	反應時間對 PT 生成率之關係圖(270 , 0.0035 g 5% Pd/C)	
	-----	64
圖 4-16	反應溫度對 PT 生成率之關係圖 (1hr , 0.0035 g 5% Pd/C)	
	-----	66
圖 4-17	反應溫度對 PT 生成率之關係圖 (1hr , 0.0035 g 5% Pd/C)	
	-----	67
圖 4-18	反應溫度對 PT 生成率之關係圖 (1hr , 0.0035 g 5% Pd/C)	
	-----	68
圖 4-19	反應溫度對 PT 生成率之關係圖 (1hr , 0.035 g 0.5% Pd/C)	
	-----	69
圖 4-20	反應溫度對 PT 生成率之關係圖(1hr)-----	70
圖 4-21	反應溫度對 PT 生成率之關係圖(heating, 0.0035 g 5% Pd/C)	
	-----	72
圖 4-22	反應溫度對 PT 生成率之關係圖(0.0035 g 5% Pd/C)-----	73
圖 4-23	氫氣壓力對 PT 生成率之關係圖 (1hr , 0.0035 g 5% Pd/C)	

	-----	75
圖 4-24	氫氣壓力對 PT 生成率之關係圖(heating, 0.0035 g 5% Pd/C)	
	-----	77
圖 4-25	氫氣壓力對 PT 生成率之關係圖 (2hr , 0.0035 g 5% Pd/C)	
	-----	78
圖 4-26	氫氣壓力對 PT 生成率之關係圖(0.0035 g 5% Pd/C)	-----79
圖 4-27	5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖(X500)	-----81
圖 4-28	5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖(X2,000)	-----81
圖 4-29	5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖(X6,500)	-----82
圖 4-30	5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖(X10,000)	-----82
圖 4-31	5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖(X16,000)	-----83
圖 4-32	0.5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖(X500)	-----83
圖 4-33	0.5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖(X2,000)	-----84
圖 4-34	0.5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖(X6,500)	-----84
圖 4-35	0.5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖(X10,000)	-----85
圖 4-36	0.5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖(X12,000)	-----85
圖 4-37	5% Pd/C 觸媒之 XRD 分析圖譜	-----88
圖 4-38	0.5% Pd/C 觸媒之 XRD 分析圖譜	-----88
圖 4-39	5% Pd/C 觸媒之吸脫附平衡曲線	-----90
圖 4-40	0.5% Pd/C 觸媒之吸脫附平衡曲線	-----90
圖 4-41	5% Pd/C 觸媒之孔徑分佈圖	-----91

圖 4-42 0.5% Pd/C 觸媒之孔徑分佈圖-----91