

第一章 緒論

1-1 前言^[1,2]

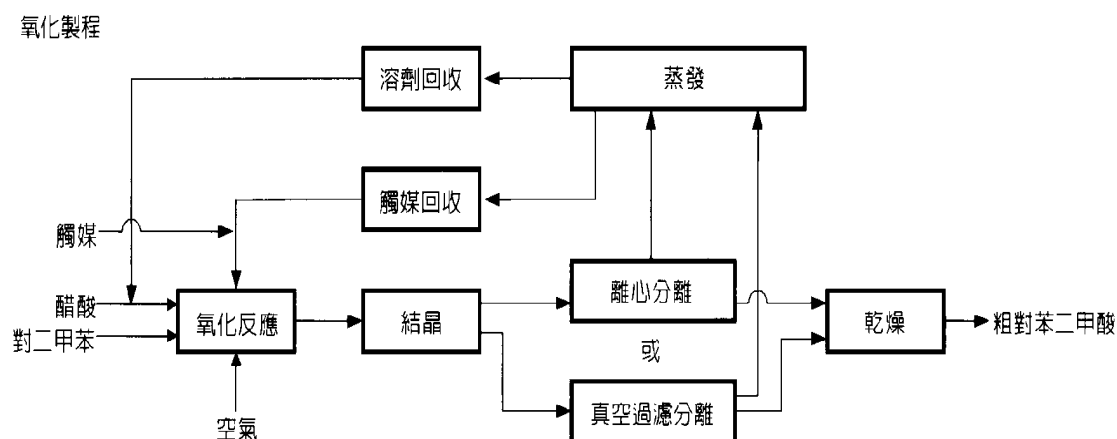
純對苯二甲酸 (Purified Terephthalic Acid; 以下簡稱為 PTA) 為石油化學中間原料, 亦是聚酯工業的主要原料, 主要用於生產聚對苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 可供製造塑膠容器, 如飲料用寶特瓶及後續的聚酯纖維, 提供製成衣料 (如特多隆、太子龍、台麗綾、衣絲龍、珍珠龍、華隆絲等)、不織布、輪胎簾布、汽車安全帶等; 聚酯薄膜已使用於錄影帶、錄音帶、醫療 X 光底片及包裝材料等; 聚對苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 為工程塑料, 用途相當廣泛。

工業生產的 PTA 是用對二甲苯 (p-xylene; 簡稱 PX) 氧化所得, 但氧化副產物如對羧基苯甲醛 (4-carboxybenzaldehyde; 簡稱 4-CBA) 含量較多, 與乙二醇 (EG) 聚合會產生斷鏈, 甚至顏色加深, 所以粗對苯二甲酸 (CTA) 不能直接與乙二醇聚合製備 PET。

目前已商業化運轉的純對苯二甲酸製程如下, 一是先進行氧化反應產生目標產物, 再進行純化反應去除不純物的二段式製程。

1-2 對苯二甲酸製程簡介

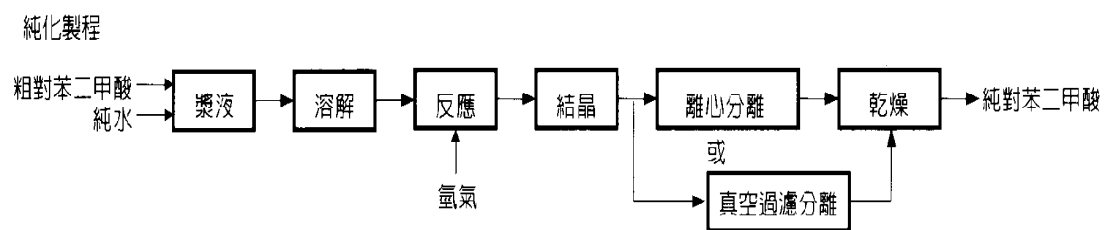
氧化反應過程中 PX 與醋酸、觸媒溶劑混和液，在反應器中與高壓空氣進行氧化反應，以產生未純化的對苯二甲酸（CTA），CTA 產出後大部分析出成固體，在反應器中形成泥漿狀態（slurry）。製程如下^[3]：



氧化工廠產生的 CTA 含有少量難溶於水的雜質，須以純水（270 ~280°C）為溶劑於純化反應器中經 Pd/C 觸媒催化與氫氣反應，並且所有這些雜質被氫化在一種顆粒狀，重量比為 0.5% Pd/C 催化劑在滴流床反應器中^[4,5]，轉化為較易溶於水的化合物，再經一連串的結晶分離過程加以純化。

4-CBA 是主要的雜質，為氧化反應的中間產物，因其不易溶於水，將被轉化為較易溶於水的對甲基苯甲酸（p-Toluic acid；簡稱 PT 或 p-TOL），在後續的結晶與分離過程中，PT 將被溶於水而去除。

製程如下^[3]：



1-3 研究動機

PTA 絕大部分用來與乙二醇反應生產聚對苯二甲酸乙二醇酯，是生產聚酯纖維、薄膜、瓶子的主要原料。而 4-CBA 及 PT 是 PTA 產品中重要的品質指標，因它們會引起側鏈反應，均為聚合物鏈的終止劑，其含量多寡直接影響到後續產品的生產及產品品質^[6]。

TPA 加氫純化過程的主要控制指標是將粗對苯二甲酸中的對羧基苯甲醛脫除至 25 mg/L 以下，才能達到生產聚酯產品的要求，由於 CTA 中 4-CBA 與產品 PTA 的性質相似，不易分離，而要將 4-CBA 含量降至如此低濃度須經氫化反應還原成容易分離的對甲基苯甲酸^[7]。

p-TOL 是一種重要的精細化工產品，廣泛地用作合成醫藥、感光材料、農藥、有機顏料等的中間體。聚酯工業的迅速發展，純對苯二甲酸生產過程中產生了大量氧化殘渣廢料，PT 亦是其中的一個主要組成，且出於對環境保護和資源充分利用的目的，對氧化殘渣進行分離回收的研究也越來越受到人們的重視^[8,9]。

1964 年，美國 Amoco 公司開發了催化加氫純化技術，將含有 4-CBA 的 TPA 料液，在高溫、高壓下，用 Pd/C 催化劑進行加氫處理，

將 4-CBA 還原成易溶於水的對甲基苯甲酸，結晶分離，得到 PTA^[10]。目前全球大多數生產 PTA 的工廠採用該方法，即採用鈀碳觸媒進行加氫純化以除去 4-CBA 等雜質。國外研究開發加氫純化技術及催化劑的主要公司有美國 Amoco（阿莫科）公司、Standard Oil Company（標準石油公司）、Engelhard Coporation（恩格哈德公司）、德國 Sud Chemile Mt S·R·L 公司和 Degussa 公司；義大利 Chimet Coporation 以及日本三井石化公司（Mistui Petrochemical Industries）和三井化學株式會社等。

近年來，隨著聚酯工業發展，聚酯產能和需求量不斷擴大，導致 PTA 需求急劇增加，預計至 2008 年世界 PTA 需求量年平均增長率為 6.4%。2008 年全球 PTA 需求量將達到 8281 萬噸，PTA 需求的進一步擴大，為鈀碳觸媒的發展提供了廣闊空間。為此，國外相關機構不斷關注對 PTA 氫化精製 Pd/C 催化劑的研究，申請了不少專利^[1]。

鈀碳觸媒是一種常用的氫化催化劑，廣泛應用於羰基氫化、烯烴氫化、硝基和亞硝基氫化等領域。重量百分比 0.5% Pd/C 催化劑應用於對苯二甲酸氫化生產純對苯二甲酸，具有活性高、選擇性好的優點，在 PTA 生產中廣泛應用。

Pd/C 觸媒的製備大多採用含浸法^[11,12]，一般包括載體預處理、活性金屬含浸、還原、乾燥等步驟，還原過程大多採用 H₂ 還原。影響催化劑活性的因素主要有催化劑活性金屬含量、顆粒大小及分散度^[13]，催化劑表面結構以及金屬 Pd 在載體上的分布狀況^[14,15]等。上述影響因素主要與含浸方法、含浸液濃度、還原方式、乾燥介質和溫度有關。

催化劑製備過程中含浸方法、乾燥溫度是影響催化劑表面活性金屬含量的主要因素，還原方法則是影響催化劑上活性金屬顆粒大小的主要因素，而表面金屬含量和金屬顆粒大小會很大程度上影響催化劑活性。

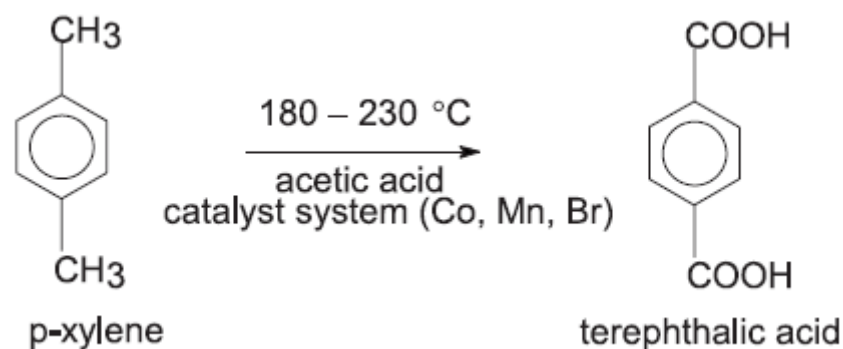
1-4 研究目的

本實驗是以如何降低對苯二甲酸中 4-CBA 的含量為目的。利用 Pd/C 觸媒催化 4-CBA 氫化成 p-TOL 的反應，改變不同的反應溫度、氫氣壓力、反應時間、反應物濃度和觸媒量，來求得最佳 PT 的生成率，以降低 4-CBA 的含量。

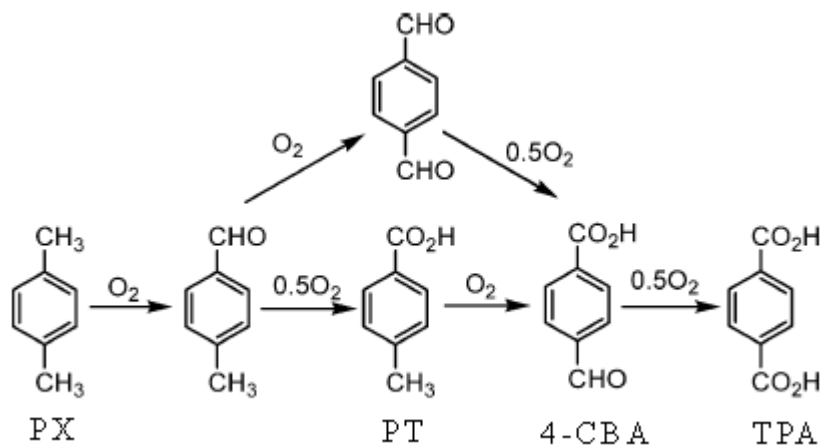
第二章 文獻回顧

2-1 前言

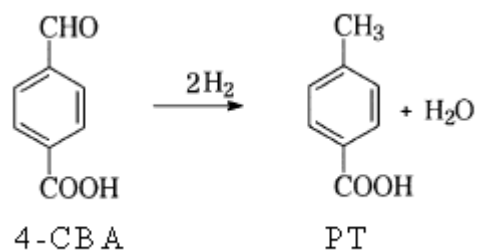
PTA，在工業上主要由對二甲苯（PX）氧化、氫化精製等程序組成，最後得到純度 99.95% 以上的白色結晶粉末。總反應式如下^[16]：



其生產方式是以 PX 為原料，醋酸為溶劑，醋酸鈷、醋酸錳為催化劑，溴化氫或四溴乙烷為促進劑，在進料中按比例混合，經計量後送氧化反應器，在壓力為 28~30 atm 及 180~230°C 條件下，通入空氣，將 PX 氧化為粗對苯二甲酸（CTA）。此反應為一多步驟反應，有許多副產物產生，如下所示^[17]：



之後，將 CTA 定量加入進料桶中，以溶劑純水混合，在高溫、高壓的條件下，將物料加入氫化反應器中，並在鈀碳觸媒催化作用下於水溶液中進行加氫還原反應。氫化反應過程中，雜質 4-CBA 一般被轉化為易溶於水的 PT，並被分離除去。最後經產物結晶、乾燥等程序處理，即製得 PTA。氫化反應如下^[18]：



2-2 氫化反應

利用氫氣來進行氫化反應，使反應物在觸媒的作用下，氫化成某一特定的產物。對於氫化反應如何提高轉化率亦或生成率，則有賴於觸媒的選擇、觸媒的活性、反應溫度、時間和氫氣壓力等變數的考量。

觸媒氫化反應在工業上是一個重要的程序。其中很常用的代表就是 Pd/C 催化劑，因它在羰基氫化、烯烴氫化、硝基和亞硝基氫化等領域廣泛應用。

TPA 的純化過程中，將主要雜質 4-CBA 氫化成 PT，是現在工業上重要的加氫純化反應。Amoco 公司（或像 ICI、Inca-Dow、Mitsui）將 CTA 溶於 270~280°C 的純水中，以 0.5% Pd/C 觸媒進行氫化反應^[5]。文獻^[18]提到在批次反應器中，將 25 g CTA 含 3% 4-CBA 加入 250 g 純水，以 0.28 g 觸媒進行氫化反應，溫度為 250°C，800 rpm。

如今，國外有許多相關機構對於 PTA 製程中，氫化降低雜質 4-CBA 含量，而不斷關注於 Pd/C 催化劑的研究。

2-3 Pd/C 觸媒

負載型 Pd 催化劑可用於碳氫類化合物轉化，如氫化和裂解，原因是 Pd 催化劑的吸氫能力強^[19,20]，高催化活性和選擇性在煉油、石化工業中佔有極其重要的位置。

用活性碳作載體的優點是價格便宜、表面積大、易於回收，表面化學活性低，導電性高等，因而被廣泛用作貴重金屬載體。

製備 Pd/C 催化劑的方法有金屬蒸汽法、生物化學法和化學含浸法。化學含浸法是生產貴重金屬催化劑的優良方法，製作方式簡單，適於製備單、雙或多金屬負載型催化劑，缺點是不易使負載的活性組成分散均勻。

Pd 在活性碳上分佈的狀況取決於活性碳的表面積、孔徑分佈、孔型結構和催化劑的製備方法。由文獻^[21]得知在催化劑製備過程中，含浸方法、乾燥溫度對 Pd 在活性碳上分散度影響不顯著，而還原方法則是主要原因。

還原方式分乾式通氫還原法和濕式化學還原法，還原劑有甲酸鈉、甲酸、甲醛等。其中在 250°C 下通氫還原和用甲酸鈉還原劑，還

原出來的催化劑，Pd 分散度較高，活性也較好，在相同活性檢測評估下，和工業上使用的 0.5% Pd/C 觸媒活性較接近。

目前 Pd/C 觸媒的研究重點主要集中在如何提高 Pd 的分散度以及改善 Pd 在載體內部的分佈深度，而這主要與催化劑製備方法中吸附液的組成有關，吸附液一般以添加有機溶劑或氧化劑為最佳，兩種溶劑的添加主要是防止吸附時，載體表面還原基團對 Pd 離子的直接還原，防止鈀粒子長大，有助於提高 Pd 的分散度，亦改善 Pd 在載體內部的分佈深度^[22,23]。

對於降低雜質 4-CBA 之氫化反應，一些國外機構於 Pd/C 觸媒之研究如下：

一、ENGELHARD IND INC 公司，1964 年申請的美國專利 US：3138560，為國際上第一件可用於氫化反應的 Pd/C 催化劑。

該催化劑的製備方法包括：用含有鹵族包含氯和溴的水溶二價鈀化合物溶液含浸活性碳載體，溶液可包含過氧化物氧化劑，當活性碳載體分散於純水中時， $\text{pH} \geq 4.5$ ，隨著鈀在活性碳上水解，活性碳上的鈀亦隨之減少^[1]。

二、HITACHI LTD 的專利 JP : 10202104 (AD : 1997.01.20、PD : 1998.08.04) ，涉及一種純化對苯二甲酸的氫化催化劑，是以活性碳為載體，鈀為主要活性成分，通過使活性碳具有一定的孔徑、一定的累積細孔體積，使催化劑在相對高空流速下具有高活性。

該發明採用孔徑小於 2nm、累積細孔體積 0.40~0.55 cm³/g 的活性碳作為載體。該發明提及活性碳最好採用研磨成粉、粒徑大小為 4~8 mesh 的活性碳，活性鈀成份含量為 0.1~5%，活性碳含浸於鈀鹽溶液中，將鈀鹽吸附於活性碳上，再加入還原劑還原鈀鹽，使鈀沉積於活性碳上。當 Pd 含量為 0.5% 時，4-CBA 的濃度可從 3000 mg/L 下降到 5 mg/L，轉化率為 99.8% [24]。

該公司的另一專利 WO97 / 47384 (AD : 1997.3.19、PD : 1997.12.18) ，研究了一種 Pd/C 氫化觸媒，該催化劑在氫化中顯示了高活性和壽命增長。根據該發明，在催化劑製備時，調整鈀鹽水溶液的 pH 值，可以將較大比例的鈀被負載於活性碳載體表面，載體表面的鈀粒直徑大於其內部的鈀粒直徑。

例如，以活性木碳為載體和鈀作為主要活性成分的氫化催化劑，孔直徑 \leq 2nm 的活性木碳的累積孔體積最小為 0.4 cm³/g，最大為 0.55 cm³/g。由此，活性得到改善，壽命增長得以實現。實例中採用

Pd 重量 0.5% 的催化劑，4-CBA 的濃度可從試驗前 3000 mg/L 降低到試驗後 5 mg/L，轉化率為 99.8%^[25]。

三、Amoco Corporation 公司的專利 US：4791226（AD：1984.03.09、PD：1988.12.13），涉及一種粗對苯二甲酸的純化方法及其催化劑，所用催化劑為將催化活性的鈀微晶負載於多孔活性碳載體上，活性碳顆粒表面積 $\geq 600 \text{ m}^2/\text{g}$ ，微晶縱向長度小於 35 Å。

催化劑的製備是將活性載體於氫氣存在下與鈀鹽非水溶液在有機溶劑中反應，有機溶劑嵌入載體材料，鈀鹽被還原為鈀金屬微晶。實例中採用該發明催化劑，4-CBA 濃度可從處理前的 7900 mg/L，轉化為處理後的 23~306 mg/L，轉化率為 96%~99.7%^[10]。

四、Standard Oil Company 公司的專利 US：4421676（AD：1981.10.29、1983.12.20），涉及一種粗對苯二甲酸純化中 Pd/C 催化劑的製備方法，是將催化劑活性鈀微晶吸附於多孔碳載體上，活性碳顆粒的表面積 $\geq 600 \text{ m}^2/\text{g}$ ，微晶縱向長度小於 35 Å，具體方法是將載體與 $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_4$ 反應， $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_4$ 被吸附於載體上還原為金屬鈀，其中 $\text{Na}_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_4$ 是由亞硝酸鹽與鹵化鈀以 mole 比 4：1 反應得到。

實例表明，採用該催化劑，4-CBA 的濃度可從處理前的 7900 mg/L，下降到處理後的 39~380 mg/L，轉化率為 95.0%~99.5%^[26]。

該公司的另一專利 US：4415479（AD：1981.10.29、PD：1983.11.15），涉及一種純化粗對苯二甲酸的 Pd/C 催化劑，製備方法是將催化劑活性鈀微晶吸附於多孔碳載體上，活性碳顆粒的表面積 $\geq 600 \text{ m}^2/\text{g}$ ，微晶縱向長度小於 35 Å，鈀含量小於 1.0%，具體方法包括將活性碳顆粒與胺溶液和鈀鹽在有機羧酸存在下反應，胺濃度需足以溶解鈀鹽，酸與胺的 mole 比 ≥ 0.75 ，鈀與碳反應得到催化劑^[27]。

五、舒德化學公司（義大利米蘭）公司的專利 CN：1205244（AD：1998.05.18、PD：1999.01.20），研究了一種氫化催化劑，包括載持在活性碳上的金屬鈀，其中小於 50% Pd (wt) 位於達 50 μm 深度的表面層內，而其餘的 Pd 位於 50~400 μm 深的一層內。

該發明使用的活性碳優選椰子碳，在噴灑 Pd 化合物溶液前，用含重量 1~5 % 的濃 HCl 的酸性水溶液進行預處理，提高催化劑的酸性。催化劑可特別用於通過對二甲苯的氧化反應製備的粗對苯二甲酸的純化。實例中採用 Pd 含量為 0.498 wt % 的催化劑，45 分鐘時的 4-CBA 轉化率為 96.7%^[28]。

六、三星綜合化學株式會社、伯若斯可夫催化劑研究所，此二機構的專利 CN：1283521（AD：2000.07.28、PD：2001.02.14），涉及一種用於純化對苯二甲酸的催化劑組合物，其製備方法，和對苯二甲酸的純化技術。

該專利用於純化對苯二甲酸的催化劑組合物包含沉積在碳材料上催化活性的鈀或鈷和至少一種元素週期表中VIII族金屬的晶體，其中所述碳材料是中孔度的類似石墨的材料，其平均中孔尺寸是40~400 Å，中孔隙占總孔隙體積的至少0.5，似石墨的程度不低於20%，其中所述金屬晶體分佈在大量的所述碳材料顆粒中，以致在離所述顆粒外表面距離等於其半徑的1~30% 距離處的層中^[29]。

七、三井石油化學工業株式會社，該公司的專利 CN：1058583（申請日：1991.07.04、公開日：1992.02.12），涉及一種純化對苯二甲酸的生產方法，該方法包括在液相中催化氧化對二甲苯以生產以4-羧基苯甲醛為主要雜質的粗對苯二甲酸；並在反應器中，在有氫化催化劑存在的條件下，用氫處理粗對苯二甲酸，從而以穩定方式，生產含固定量4-羧基苯甲醛的純對苯二甲酸。

其改進之處使得在用新催化劑部分地更換失活催化劑後，處理過程可能快速達到穩定狀態。該改進之處包括將含比穩定處理狀態更大

量 4-羧基苯甲醛的粗對苯二甲酸加入到反應器中，並處理對苯二甲酸，直至達到穩定狀態。該發明採用活性碳為載體的粒狀鈀為催化劑，4-CBA 轉化率可達 99.8%^[30]。

八、SUED CHEMIE MT SRL (IT)，該研究機構的專利 US：6066589 (AD：1998.05.19、PD：2000.05.23)，涉及一種氫化催化劑，可用於純化對苯二甲酸。

該催化劑包括將金屬鈀負載於活性碳，小於 50% 的鈀分佈於大於 50 微米深度的表面內，剩餘的分佈於 50~400 微米深度的表面層內。當採用鈀含量為 0.498% 的鈀碳催化劑，4-CBA 的轉化率為 96.7%^[31]。

九、COSMO SOGO KENKYUSHO KK，該公司的專利 JP：2000037633 (AD：1998.07.22、PD：2000.02.08)，涉及一種粗芳香二羧酸的精製方法及其催化劑，提及的氫化催化劑是將鈀等 VIII 族貴重金屬負載於顆粒活性碳上，活性碳的總表面積至少為 800 m²/g，細孔體積至少 0.6 ml/g，大孔體積至少 0.2 ml/g，硫含量至少 1000 mg/L^[32]。

十、HYOSUNG CORP 公司的專利 KR：2005069180（AD：2003.12.31、PD：2005.07.05），涉及一種純化對苯二甲酸的 Pd/C 氫化催化劑，製備方法為：將硝酸鈀或鹵化鈀溶解於含硝酸的有機溶劑中，得到鈀前驅物溶液，將多孔活性碳含浸於其中，並乾燥；其中活性碳的比表面積為 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ ，硫含量 $\leq 1000 \text{ mg/L}$ ，硝酸在有機溶劑中的濃度為 $0.01 \sim 10\text{M}$ ，有機溶劑為一種或多種有機溶劑，選自 1~10 碳原子的醇溶劑、3~10 碳原子的丙酮溶劑、3~10 碳原子的酯溶劑^[33]。

第三章 實驗系統

本章將分述實驗所用之藥品、儀器與實驗步驟，以及觸媒與產物的分析條件與方法。

3-1 介紹藥品及設備

3-1.1 實驗藥品

表 3-1 藥品等級與製造廠商一覽表

藥品	等級 (純度)	製造廠商
4-carboxybenzaldehyde	98%	Alfa Aesar
p-Toluic acid	98%	ACROS
Terephthalic acid	99%	SHOWA
Palladium, 5% on activated carbon, reduced, dry powder		STREM CHEMICALS
Ammonium Hydroxide	95%	TEDIA
Activated carbon powder 99% -100mesh		ProChem Inc
Palladium nitrate hydrate (Pd~40%)	99.9%	STREM

3-1.2 實驗氣體

表 3-2 氣體純度與購買公司一覽表

氣體名稱	純度	廠商
氮 氣 (N ₂)	99.9%	東洋氣體公司
氫 氣 (H ₂)	99.99%	翔源氣體公司
液態氮 (Liquid N ₂)		翔源氣體公司

3-1.3 實驗儀器

表 3-3 儀器設備型號與製造廠商一覽表

儀器設備名稱	型號	製造廠商
氣體流量控制器	5850E series	Brooks
質量流量控制器	Model 5878	Brooks
高溫鍛燒爐	訂製	登盈儀器公司
熱電偶	Type K	登盈儀器公司
加熱板	04644-series	COLE PARAMA
高壓反應系統	4842 (600ml)	PARR
電子天平	XB 220A	Precisa
熱風循環烘箱	CDV-60	伸隆
手套箱	OMNI-LAB	VAC
UV 偵測器	L-4250	HITACHI
HPLC 幫浦	LC-10AD	SHIMADZU
HPLC 烘箱	CTO-10A	SHIMADZU
管柱	C ₁₈ 250×4.6 mm (5 μ m)	HYPERSIL

3-2 觸媒製備的方法^[34]

3-2.1 載體鍛燒預處理--去除表面殘留雜質

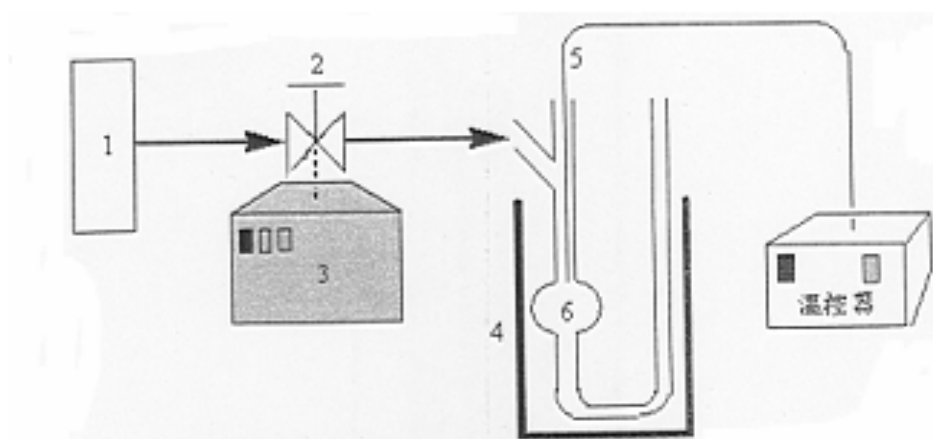
將活性碳置於 U 型石英管中，以氮氣維持流量 150 ml/min 加熱至 150°C，維持鍛燒一小時，再升至 800°C 維持鍛燒三小時後，待其降至室溫後取出置於乾燥箱備用。

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

將經過鍛燒預處理之活性碳置於 U 型石英管中，以氮氣為載體，流量維持 150 ml/min，加熱至 350°C，再通入 20% 的氮、氧 (4:1) 混和氣，維持在 350°C 鍛燒 3.5 小時後關掉氧氣，通入氮氣待其降至室溫後取出置於乾燥箱備用。

3-2.3 以含浸法製備 0.5% Pd/C 觸媒

1. 以 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 為前驅物，則是將 0.007 g 之 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 溶於 1 ml 之去離子水中，配製成 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 前驅物水溶液。
2. 將 1ml 之 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 前驅物水溶液以滴管滴於 0.5 g 活性碳載體上，並均勻攪拌後，放置於烘箱中，在 100°C 烘乾 12 小時。
3. 以乾式還原法還原觸媒，將含浸烘乾之觸媒置於 U 型石英管中，以流量 30 ml/min 通入氮氣，加熱至 100°C 維持 30 min 去除水氣，再升至 300°C 通入 30 ml/min 氫氣還原 2 小時。



- | | |
|------------|-----------|
| 1. 氮氣鋼瓶 | 4. 鍛燒爐 |
| 2. 流量控制閥 | 5. 溫度感測計 |
| 3. 氣體流量控制閥 | 6. U 型石英管 |

圖 3-1 高溫鍛燒爐系統

3-3 對羧基苯甲醛 (4-CBA) 的觸媒氫化反應

4-CBA 的氫化反應是在 600 ml 的高壓不鏽鋼批次反應器裡進行，反應器中的溫度是由內部所裝置的 J-type thermocouple 測得，而攪拌速度和溫度是利用 PID 控制系統所控制，如圖 3-2 所示。

操作條件

攪拌速度：200 rpm

反應溫度：200~270°C

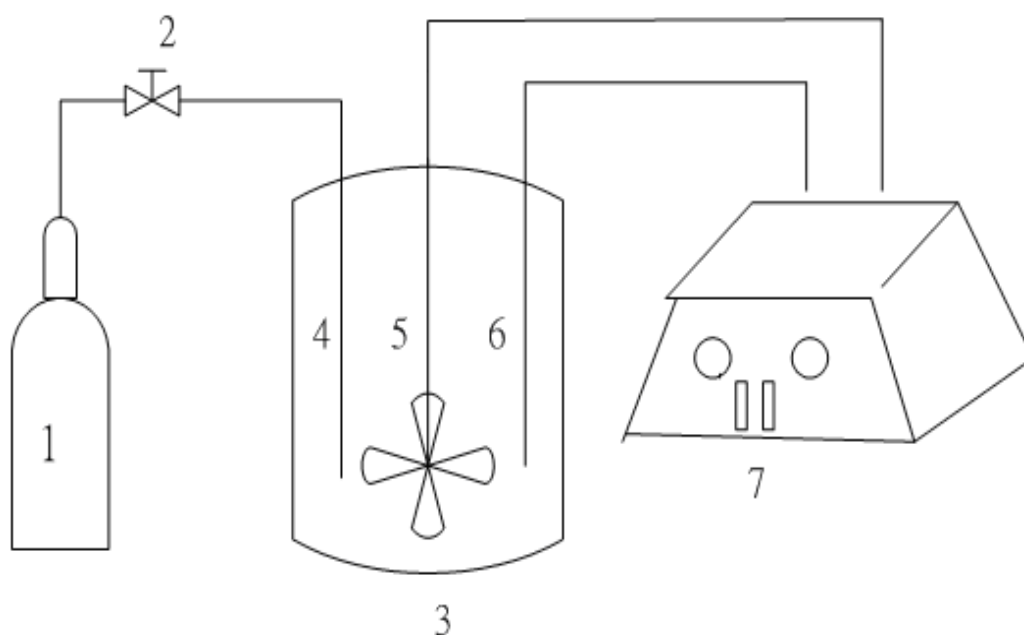
反應壓力：50~200 psi

實驗步驟：

- (1) 秤取約 0.1 g 的 4-CBA 和 0.0035 g 的觸媒，加入乾燥後之反應器。
- (2) 再量取 50 ml 的二次去離子水，倒入反應器中。
- (3) 將反應器的所有閥件鎖緊，裝置好冷凝系統，設定攪拌速度，通入氫氣，排出反應器內的空氣。
- (4) 填充氫氣至反應的壓力，設定好溫度，開始反應。

(5) 待反應結束，降溫、洩壓、打開反應器，先加入 6 ml 的 NH_4OH ，混合均勻後，將溶液倒入 100 ml 樣品瓶。

(6) 取 1 ml 溶液，用二次去離子水稀釋至 20 ml，為避免取出之樣品分析時阻塞層析管，去除溶液中之離子，利用過濾膜予以過濾雜質，然後取 $5\ \mu\text{l}$ 注入 HPLC 中，由產生之訊號波峰面積計算出生成率。



- | | |
|-------------|---------------|
| 1. 氫氣 | 5. 攪拌器 |
| 2. 氣體控制閥 | 6. 溫度感測計 |
| 3. 高壓不銹鋼反應器 | 7. 攪拌速率與溫度控制器 |
| 4. 氣體進料口 | |

圖 3-2 氫化反應實驗裝置圖

3-4 產物分析-高效能液相層析儀^[35] (HPLC)

高效能液相層析 (High Performance Liquid Chromatography)，簡稱 HPLC。高效能液相層析適用於半揮發性和非揮發性化合物或是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待測物需溶於移動相中。HPLC 分析的原理係藉由移動相通過固定相達到分離的效果；混合物中各成份在移動相和固定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同而得以分離出來。若化合物與固定相親和力較強，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。此法之所以受歡迎是因為它的靈敏度，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。像胺基酸、蛋白質、核酸、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、流動相和偵測儀器。

1. 固定相：固定填充於管柱（column）內之物質，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）和大小排除法（size chromatography），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，或是使用逆相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，高速流經管柱，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，輸出於個人電腦上。其中包括：紫外光吸收光譜、折射率和螢光光譜等等，依分析物性質不同可以選用適當偵測儀器。

3-4.1 高解析液相層析儀

本實驗主要的分析儀器為高解析液相層析儀。所選用的 column 為 250×4.6 mm (填充顆粒 5 μ m) 的 C₁₈ column。取出 sample 1ml，用二次去離子水稀釋至 20ml，混合均勻後取 5 μ l 注入 HPLC，藉由分析圖譜及反應物和產物的校正曲線，如圖 3-3 及 3-4，可計算出 PT 的產率。

HPLC 之操作條件：

Oven set temp：35°C

移動相組成：50% CH₃CN / 50% (H₂O / 0.5% CH₃COOH) ^[36]

移動相流速：1 ml/min

UV-VIS 使用波長：254 nm

Sample 注射量：5 μ l

3-4.2 定性分析

將 sample 注入 HPLC，偵測出之訊號，傳輸至個人電腦，利用訊華公司的積分軟體計算 peak 的滯留時間，如表 3-4 及圖 3-5 所示：

表 3-4 HPLC 滯留時間

sample	Time (min)
Terephthalic acid	3.0
4-carboxybenzaldehyde	3.4
p-Toluic acid	4.3

3-4.3 定量分析

將已知的標準品注入層析儀中，改變其濃度，量計得到的波峰面積。利用不同濃度對應不同面積作圖，以濃度為橫座標，面積為縱座標，便可得到如圖 3-3、3-4 之反應物及其產物之校正曲線圖。

反應後欲分析混合液中各成份含量時，將溶液依比例稀釋過濾後，注入層析儀，得到層析圖譜各成份的波峰面積。再由校正曲線方程式計算出對應之濃度。

本法的缺點是當 HPLC 的管柱 (column) 壓力不穩定時，得到圖譜波峰的面積，全都不準，校正曲線須重作。

表 3-5 4-CBA 校正濃度與面積

重量 (g)	濃度 (mM)	稀釋 20 倍濃度 (mM)	面積
0	0	0	0
0.052	6.185	0.30925	923184
0.101	12.013	0.60065	1541702
0.148	17.604	0.8802	2163703
0.204	24.265	1.21325	3116813

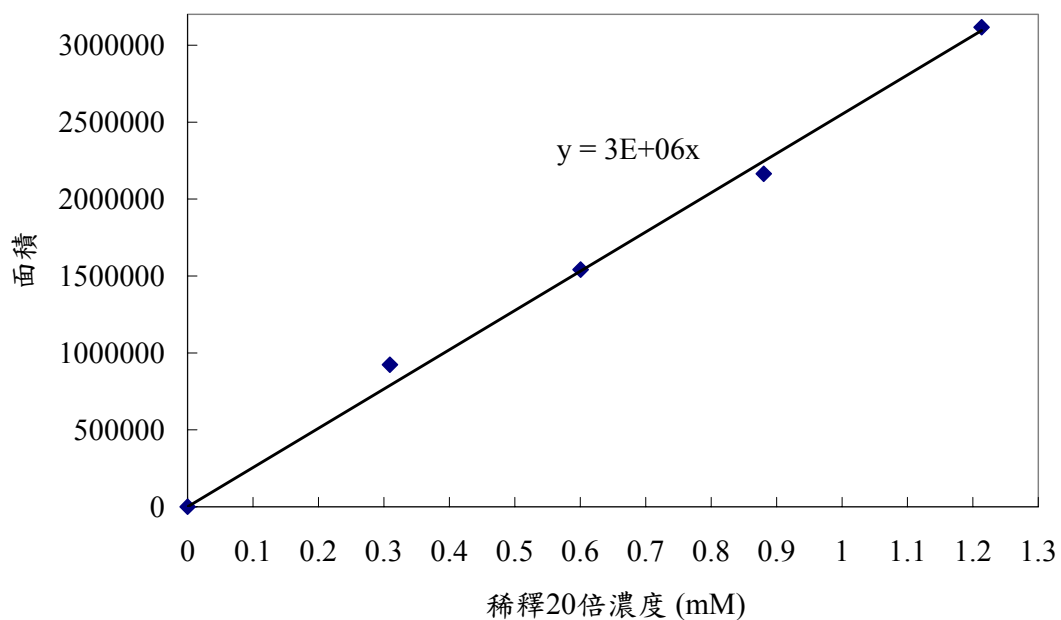


圖 3-3 4-CBA (4-carboxybenzaldehyde) 之校正曲線圖

表 3-6 PT 校正濃度與面積

重量 (g)	濃度 (mM)	稀釋 20 倍濃度 (mM)	面積
0	0	0	0
0.022	2.885472955	0.144273648	108724
0.055	7.213682388	0.360684119	304320
0.102	13.37810188	0.668905094	487268

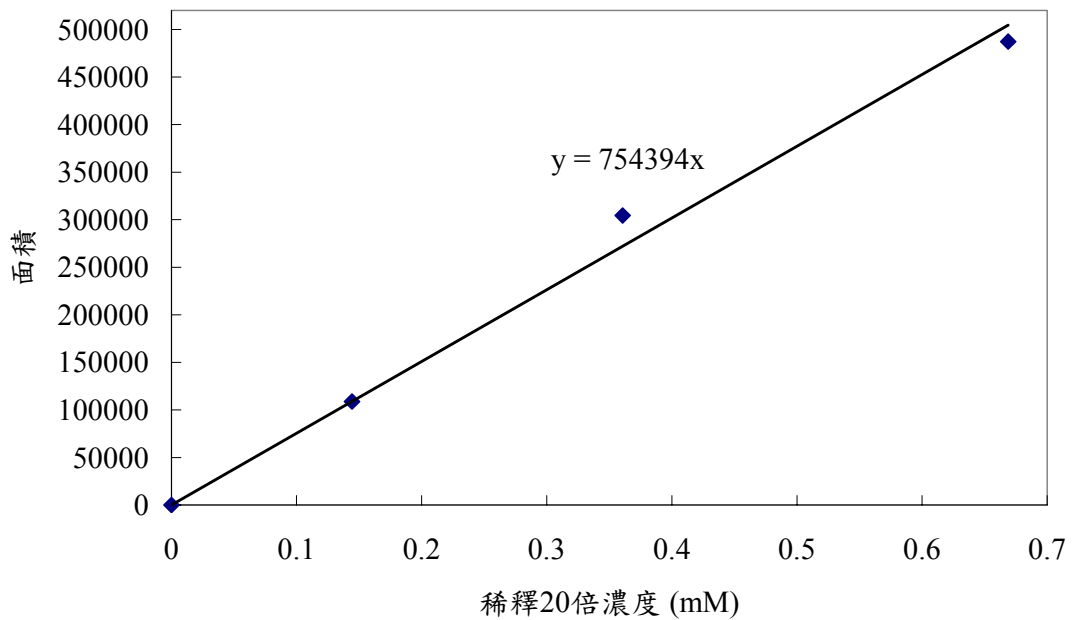


圖 3-4 PT (p-Toluic acid) 之校正曲線圖

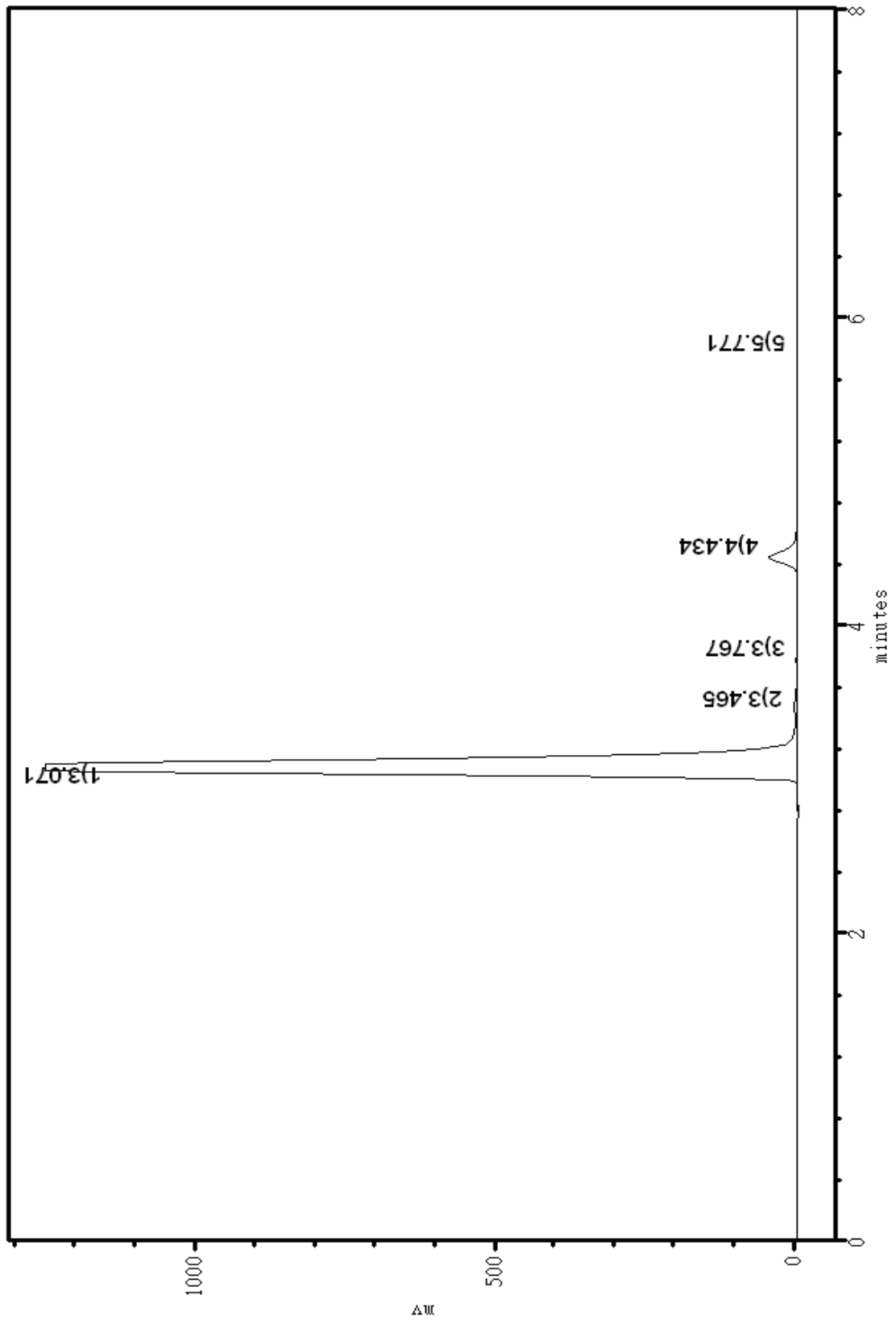


圖 3-5 HPLC 滯留時間分析圖

3-5 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (TFSEM)

掃描式電子顯微鏡包括兩部份：

一為提供並聚集電子於樣品上產生訊息的主體，包含電子槍、電磁透鏡、樣品室及真空系統；二為顯像系統。

電子槍所產生的電子束，經過電磁透鏡聚成極小的電子束後，照射於樣品上後形成作用，並在不同層面釋放歐傑電子、二次電子、背向散射電子及 X 射線。電子束撞擊樣品後，產生的訊號由偵測器接收，並經轉換放大後顯示於螢光幕上，即可顯像以及元素分析光譜圖 (Spectrum)。

而場發射式電子槍則比一般電子槍所使用之鎢燈絲和六硼化鐳燈絲的亮度又分別高出 10~100 倍，同時電子能量散佈僅為 0.2~0.3 eV，所以目前市售的高解析度掃描式顯微鏡都是採用場發式電子槍。

熱場發式電子槍是在 1800K 溫度下操作，避免了大部份的氣體分子吸附在針尖表面，所以免除了針尖 flashing 的需要。熱式能維持較佳的發射電流穩定度，並能在較差的真空度下 (10^{-9} torr) 操作。雖然亮度與冷式相類似，但其電子能量散佈卻比冷式大 3~5 倍，影

像解析度較差，通常較不常使用。

TFSEM 所用儀器之機型為 JOEL JSM 7000-F。

3-6 X 射線繞射實驗 (XRD)

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

X 射線繞射實驗是用來判斷結晶物質的組成及結構。一般具有結晶構造的化合物在 X 射線繞射圖上有特定的波峰出現，因此許多化合物可直接經由繞射圖形與參考圖形的對照來確認其結構。X 射線繞射也可以用來做定量的分析，用以決定樣品某一特定相所佔的大約比例，不過其儀器須經校正程序。

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

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

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

觸媒的性能與其表面積之大小和孔徑度的分佈有密切的關係，因為觸媒表面直接接觸到反應物氣體，所以表面積的大小控制了觸媒的活性，而孔洞大小和孔洞的形式控制其選擇性。標準特性分析包含總表面積的測定及孔徑大小分佈的測定。總表面包含觸媒的內表面積與外表面積，藉由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法來測量。而孔徑的大小定則藉由不等量氮氣吸附觸媒的孔洞中，再分別以氬氣填充，由此可得出吸附前後所吸附上去的量，再利用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 吸附法，可得出孔徑的大小分佈。

藉由氣體的物理吸附來測定表面積，表面積是由氣體的分子數以單層覆蓋於固體表面而決定。由測定氣體體積或氣體重量計算單層的吸附氣體分子數目進而求出固體的表面積。等溫線是表示氣體在一固定溫度下的吸附量，在固體上達到一個平衡。通常吸附曲線可分為六種形式，如圖 3-6：

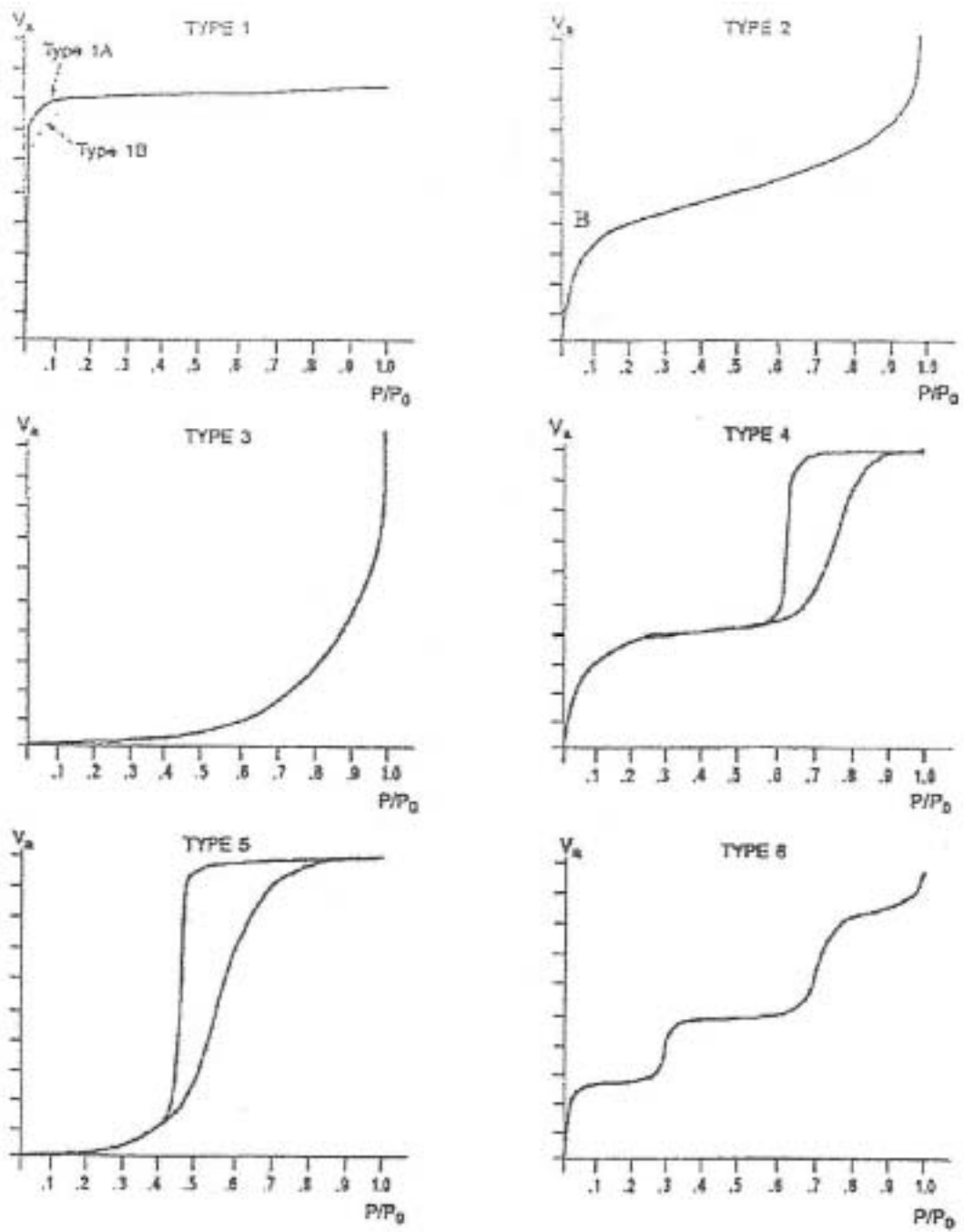


圖 3-6 吸附曲線的形式

- (1) Type I：又稱作 Langmuir-type 等溫曲線，通常發生在具有微小孔洞（micropore）的多孔性固體中。在相對壓力值遠小於 1 時，所吸附之氣體便已將所有孔洞填滿。
- (2) Type II：又稱作 S-type 等溫曲線，通常發生在非多孔性（nonporous）和大孔隙（macroporous）物質。曲線圖中的轉彎點 B，一般認為是單層吸附已經完成，開始轉往多層吸附。
- (3) Type III：此類吸附曲線呈下凹形，發生於氣體分子與固體間之吸附力遠小於氣體分子間的作用力時，會有此類型的圖型，且通常在單層吸附尚未完成前就開始多層吸附。
- (4) Type IV：多發生於多孔性物質。在低相對壓力時圖形和 Type II 相似。但隨著壓力上升吸附劑開始在孔洞中凝結而發生毛細現象（capillary condensation），造成吸附量驟劇增。其脫附曲線常具有遲滯現象（hysteresis），為典型的中孔洞物質之吸附曲線。
- (5) Type V：其低分壓區類似 Type III，高分壓則有毛細現象。此類吸附曲線較為少見。
- (6) Type VI：此類型的吸附行為多發生在具有規則且均勻的非孔洞物質，會發生多重吸附，此類吸附曲線亦相當少見。

典型的中孔洞物質其吸附等溫線主要有兩個特徵，一個是受毛細現象的影響，而使得在某一段分壓範圍時吸附量急遽上升；另一個則是遲滯現象發生，亦即吸脫附曲線中，吸附與脫附所走的路徑不一樣，在特定分壓下吸附量總是比脫附量來的高。而遲滯現象的形狀則會受孔洞結構的不同而有所影響，因此常被用來說明孔洞的大小和形狀。

根據 IUPAC 的報告，遲滯現象的型態可分為四類，如圖 3-7。H1 的吸附曲線跟脫附曲線幾乎垂直且互相平行，主要是發生在具有規則球體陣列間的孔或是具規則圓柱孔的物質，被吸附物在吸附與脫附的行為有著較大的差異。H2 則是認定為具有墨水瓶孔（ink bottle pores）之物質。H3 通常出現在粒子以平版狀排列造成的狹縫型孔隙（slit-like shaped）。H4 的型態和 H3 相似，由平版型孔隙所造成。而在高分壓相異行為則是因為 H4 平版孔隙較 H3 窄的緣故。

Brunauer、Emmett 及 Teller (BET) 吸附理論為 Langmuir 吸附理論的延伸，可用以計算非孔洞性固體表面之多層吸附現象。利用不同吸附分子層中氣體分子蒸發及冷凝速率之平衡，可導出 BET 吸附方程式。此理論係假設氣體的吸附熱與表面分子的覆蓋率無關。其吸附方程式為：

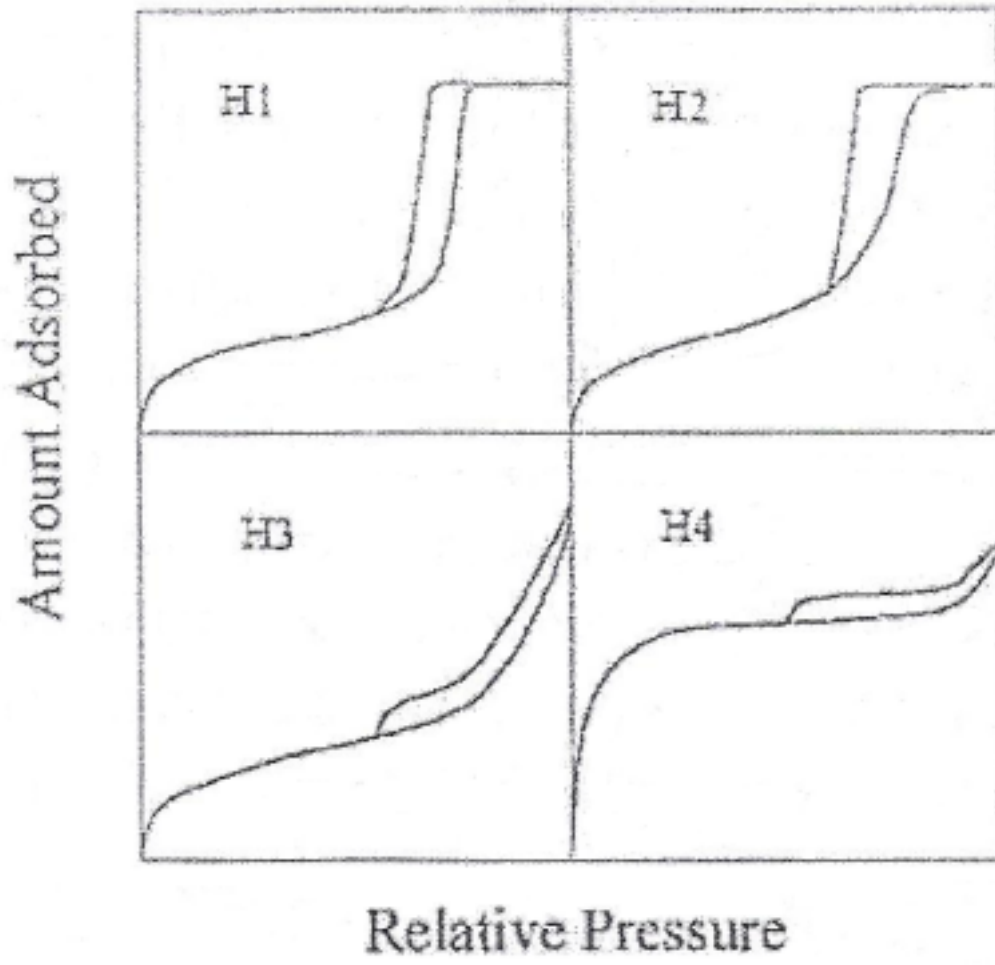


圖 3-7 遲滯現象的型態

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} \equiv \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0}$$

其中， P_0 為吸附氣體的飽和蒸氣壓， V_m 為單一吸附層的容積， P 為平衡壓力， V 為吸附氣體的總體積， C 為常數，此常數可由吸附熱

(ΔH_i) 和氣體凝結 (ΔH_c) 來算得。以 $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ 對 $\frac{P}{P_0}$ 之作圖應

該是一條直線，而斜率是 $\frac{C-1}{V_m C}$ ，截距為 $\frac{1}{V_m C}$ ，即可求出 V_m 。相對

壓力值有正確範圍是介於 0.05~0.35 之間。在高的相對壓力下，BET

方程式是不正確的因為毛細管凝結的效應關係，當 $\frac{P}{P_0}$ 低於 0.05 時，

吸附氣體的量是太小以至於偵測不到充分的正確值。

若氣體吸附僅限定於 n 個分子層 (n 與孔隙大小有關)，則其方程式為：

$$V = \frac{V_m C}{1-x} \times \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{n+1}}$$

其中， $x = \frac{P}{P_0}$ ，當 $n=1$ 時，此公式即成為 Langmuir 吸附方程

式；而當 $n=\infty$ 時，此式即為 BET 吸附方程式。

3-7.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗

活性碳載體之表面積測定利用 BET 計算在液態氮溫度下之氮分子物理吸附量。取約 0.200~0.500 g 之樣本置於石英管中以專用管塞塞住，為防止粉末樣品流入儀器內。將石英管置於除氣 (Degases) 處抽真空，並以加熱包加熱，以去除表面水分及不純物。完成除氣 (Degases) 步驟後，將樣品稱重並與石英管直接連接至樣品分析處。使石英管慢慢浸入於液態氮中，使其吸附氮氣於樣品上呈飽和狀態，再於室溫下量測脫附之氮氣量。以氮氣在室溫脫附量及氮氣之單分子面積 (約 0.162nm^2) 計算觸媒之表面積，亦可進行實驗計算其孔徑大小及體積。由於表面積的大小會影響觸媒活性成分的分佈，進而對反應產量有直接的影響；而孔徑分佈及大小會影響反應物吸附速率及擴散速率、觸媒的催化特性，但是並不一定與觸媒的活性與生成物產量成正比，所以在此觸媒的表面積只當作輔助其他分析的工具。

BET 所用儀器之機型為 Micromeritics ASAP 2020。

第四章 結果與討論

本研究探討主要有五種變因：(1) 反應溫度、(2) 氫氣壓力、(3) 反應時間、(4) 觸媒量和 (5) 反應物濃度。而針對這五種變因影響 4-CBA 氫化反應中 PT 生成的程度加以說明。

本章內容包括下列各項：

1. 改變變因為反應時間。
 - * 觸媒量之影響
 - * 添加 TPA 之影響
 - * 反應物濃度之影響
2. 改變變因為反應溫度。
 - * 添加 TPA 之影響
3. 改變變因為氫氣壓力。
4. 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (TFSEM) 之分析。
5. X 光繞射分析儀 (XRD) 之分析。
6. 表面積與孔洞測定儀 (BET) 之分析。

4-1 反應時間對 4-CBA 氫化反應之影響

為了解反應時間對 PT 生成量的影響，參考文獻^[5,18]選擇在 250 °C 和 270 °C 的溫度下，做幾組不同時間的反應。反應條件為 0.1 g 4-CBA，50 ml 二次去離子水，5% Pd/C 觸媒，通入氫氣壓力為 200 psi，攪拌速度 200 rpm。

4-1.1 不同反應時間在 250 °C 下之反應

使用 0.0035 g 觸媒 (5% Pd/C)，結果如表 4-1 及圖 4-1 所示。由圖得知在反應 2 小時，有最大的 PT 生成率 (98.47%)，而隨著時間的增長，生成的 PT 有下降再回升的趨勢。

在反應 2 和 3 小時，PT 生成率都高達 90% 以上，因此我們針對生成率較差的 1、4、7 小時，加倍觸媒量為 0.007 g (5% Pd/C)，看能否提高生成率，結果如表 4-2 及圖 4-2 所示。結合圖 4-1 及圖 4-2，由比較圖 4-3 可知在反應 1 小時，觸媒量加倍情況下，PT 生成率就已提升到 91.25% 了，且反應 4 和 7 小時 PT 生成率亦跟著上升不少，隨著反應時間加長，趨勢一樣先是往下降再回升，而後到 7 小時，達到 93.61% 的生成率。

表 4-1 不同反應時間下對 PT 生成率之影響

(250°C , 0.0035 g 5% Pd/C)

反應時間 (hr)	PT 生成率 (%)
1.0	79.06
2.0	98.43
3.0	93.61
4.0	74.77
7.0	88.65

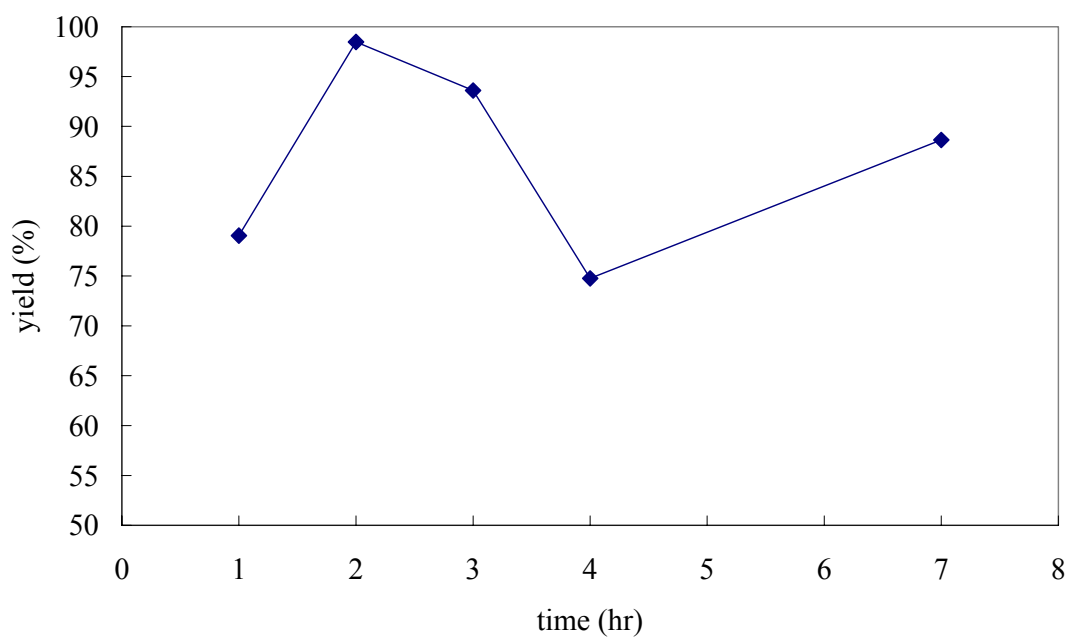


圖 4-1 反應時間對 PT 生成率之關係圖

(250°C , 0.0035 g 5% Pd/C)

表 4-2 不同反應時間下對 PT 生成率之影響

(250°C , 0.007 g 5% Pd/C)

反應時間 (hr)	PT 生成率 (%)
1.0	91.25
4.0	81.83
7.0	93.61

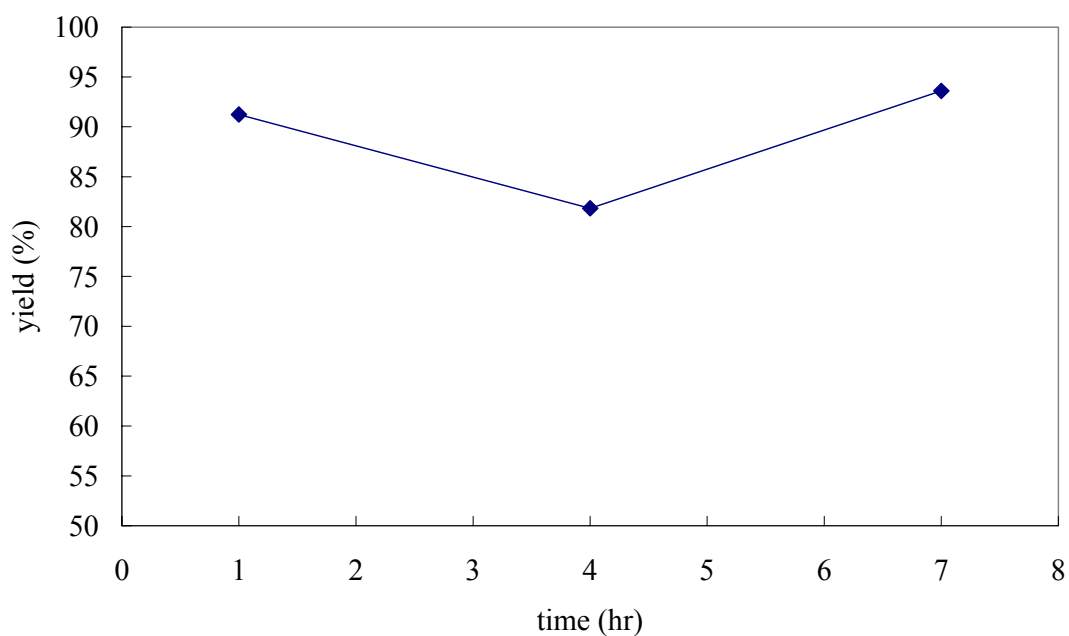


圖 4-2 反應時間對 PT 生成率之關係圖

(250°C , 0.007 g 5% Pd/C)

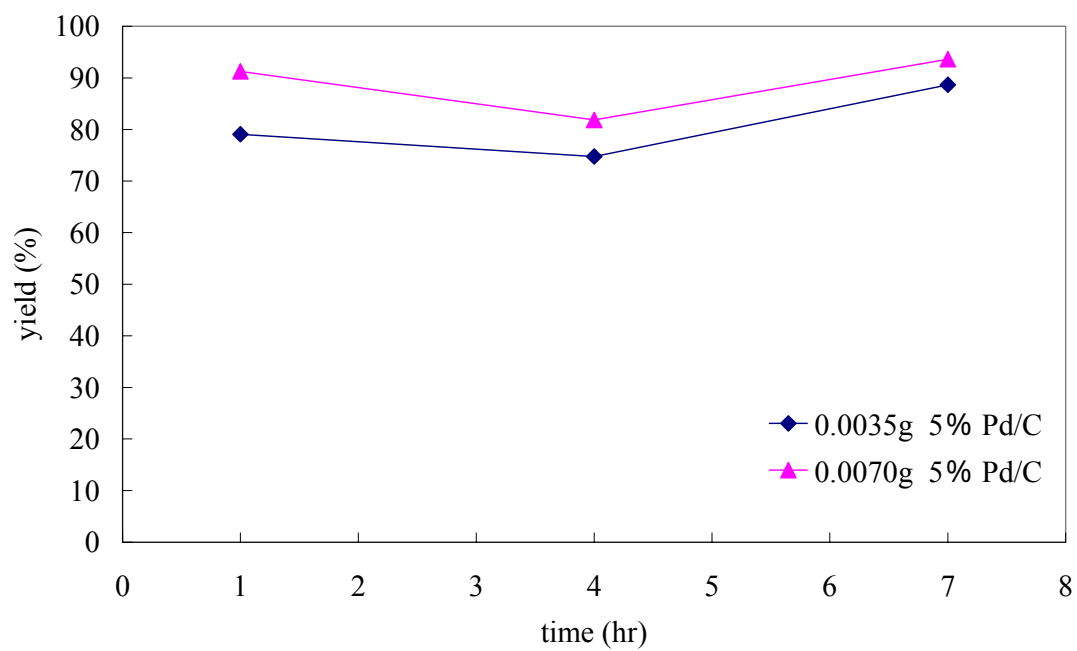


圖 4-3 反應時間對 PT 生成率之關係圖 (250°C, 5% Pd/C)

從前面實驗結果反應 1 和 7 小時來看，反應時間增加，並沒有讓 PT 的含量增加多少，反而觸媒量一增加，PT 生成率就提升不少。因此我們以反應 1 小時，改變觸媒量為 0.007 g 和 0.014 g 來看，其結果如表 4-3 及圖 4-4 所示。

由實驗結果顯示出，觸媒量從 0.0035 g 變為 0.0070 g，對 PT 生成有顯著的影響，而 0.0070 g 加倍到 0.0140 g 時，生成率幾乎沒變，反而還降低一點點。

為 check 前一組實驗，我們這次以反應 7 小時，改變觸媒量為 0.007 g 和 0.014 g 來看，結果如表 4-4 及圖 4-5 所示。和反應 1 小時比較，整體趨勢一樣，觸媒量變為 0.0070 g，對 PT 生成有明顯提升，但變為 0.0140 g 後，生成率也是稍稍降低。

表 4-3 反應 1 小時改變觸媒量對 PT 生成率之影響

(250°C , 5% Pd/C)

5% Pd/C 觸媒重 (g)	PT 生成率 (%)
0.0035	79.06
0.0070	91.25
0.0140	90.83

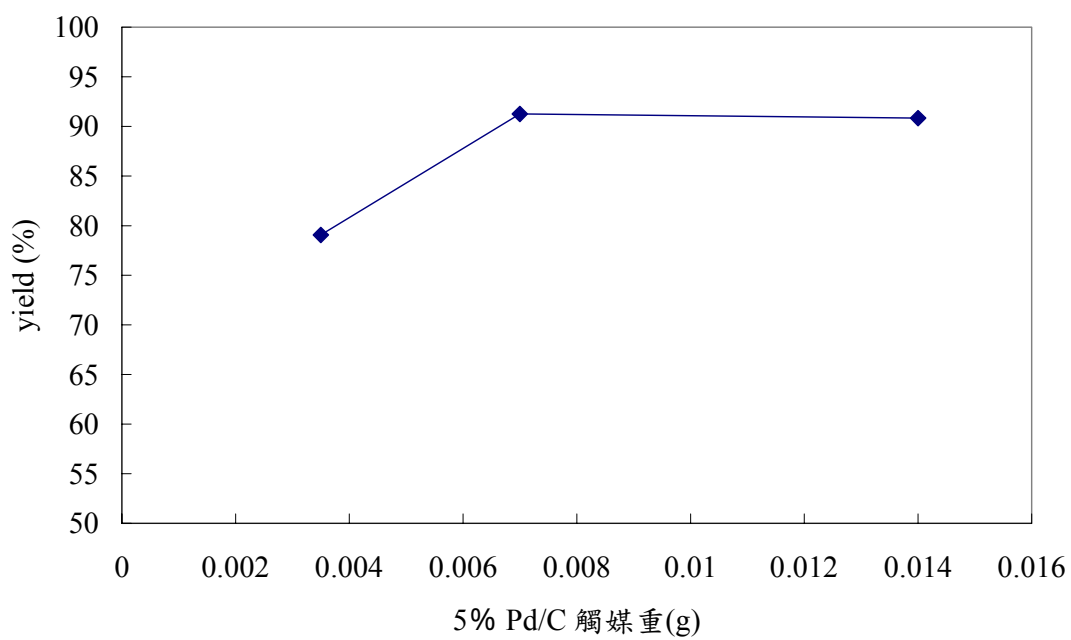


圖 4-4 觸媒量對 PT 生成率之關係圖

(250°C , 1hr , 5% Pd/C)

表 4-4 反應 7 小時改變觸媒量對 PT 生成率之影響

(250°C , 5% Pd/C)

5% Pd/C 觸媒重 (g)	PT 生成率 (%)
0.0035	88.65
0.0070	93.61
0.0140	91.52

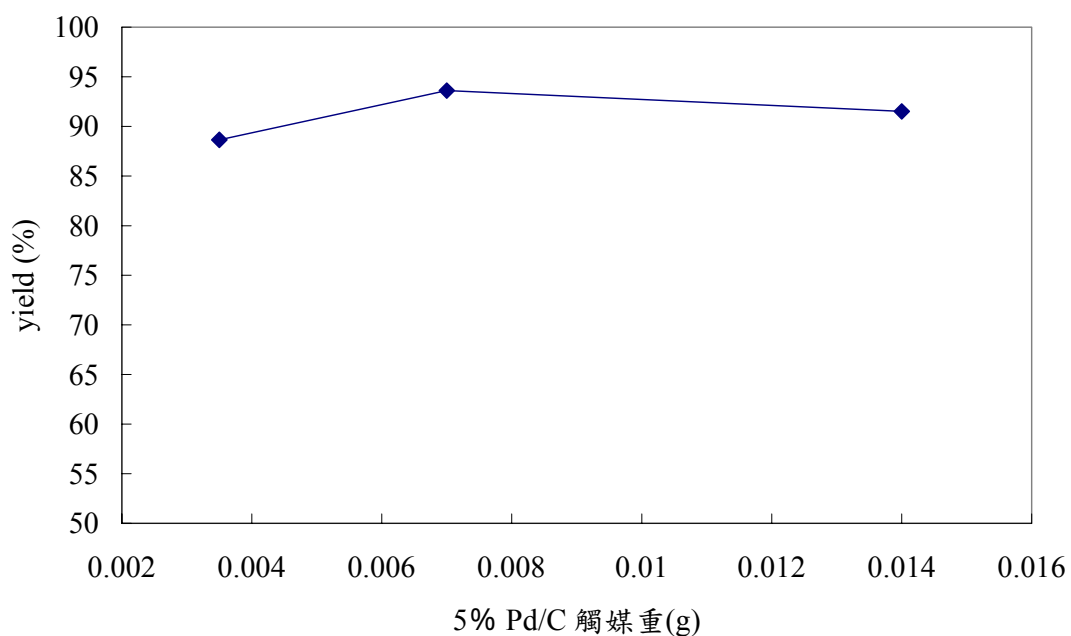


圖 4-5 觸媒量對 PT 生成率之關係圖

(250°C , 7hr , 5% Pd/C)

使用 0.035 g 觸媒 (0.5% Pd/C)，進行反應 1 和 7 小時實驗，結果如表 4-5 及圖 4-6 所示。和前面表 4-1 及圖 4-1 比較，由圖 4-7 結合圖 4-1 及圖 4-6，在反應 1 和 7 小時，可知自製觸媒和 STREAM 的觸媒，其結果類似。

以反應 1 小時，改變觸媒量為 0.07 g 和 0.14 g 條件下，觀察其結果是否和表 4-3 及圖 4-4 類似，如表 4-6 及圖 4-8 所示。PT 生成量趨勢一樣在 0.035 g 增為 0.07 g 時，有明顯上升的現象，而再增為 0.14 g 時，趨勢平緩下來，且還微微下降，跟我們預期結果相符合。

從參考文獻^[38]和前面的實驗結果，顯示出 4-CBA 氫化反應速率非常快，在短時間內就能氫化為 PT，所以下面的實驗，最長的反應時間為 3 小時。由於此反應在氫氣過量條件下，會有副反應發生^[39]，PT 會氫化成 MCHCA (4-Methyl-1-cyclohexanecarboxylic acid)，因此反應時間越長，PT 產量也會跟著增加再慢慢減少。文獻^[39]提到苯環被氫化較為不易，而 PT 氫化成 MCHCA 相對於 4-CBA 氫化成 PT 是較困難的，除了過量的氫氣外，還要有足夠的反應時間才行。

表 4-5 不同反應時間下對 PT 生成率之影響

(250°C , 0.035 g 0.5% Pd/C)

反應時間 (hr)	PT 生成率 (%)
1.0	76.62
7.0	89.40

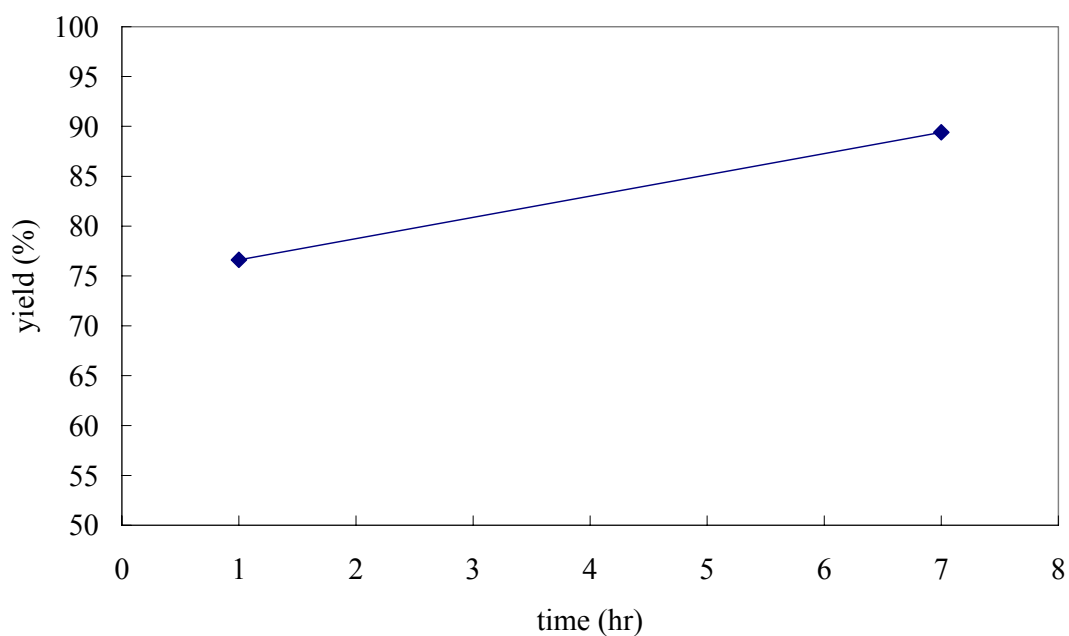


圖 4-6 反應時間對 PT 生成率之關係圖

(250°C , 0.035 g 0.5% Pd/C)

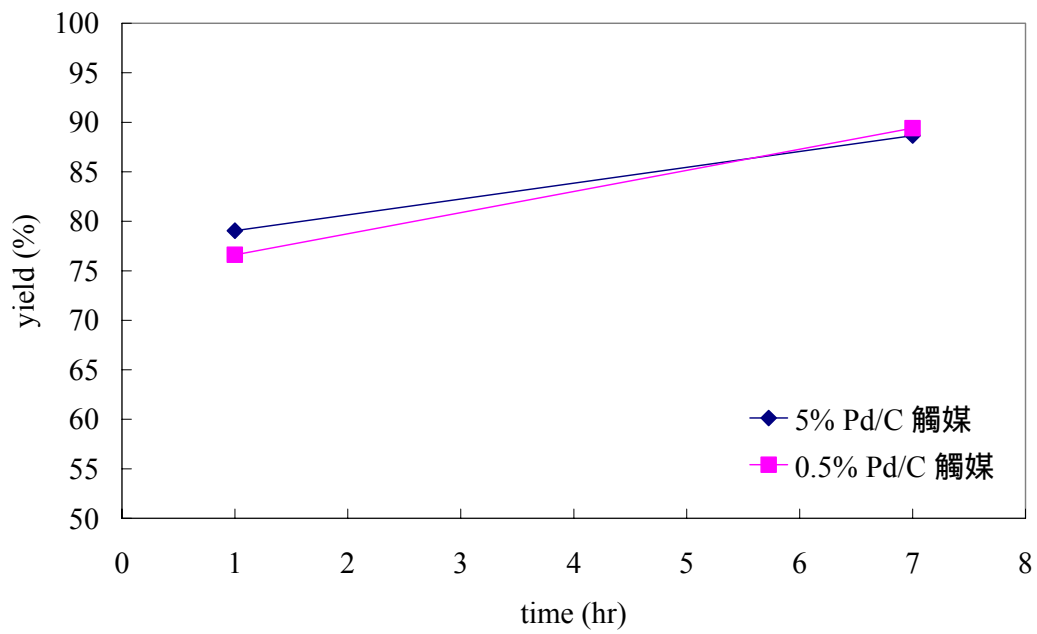


圖 4-7 反應時間對 PT 生成率之關係圖 (250°C)

表 4-6 反應 1 小時改變觸媒量對 PT 生成率之影響

(250°C , 0.5% Pd/C)

0.5% Pd/C 觸媒重 (g)	PT 生成率 (%)
0.035	76.62
0.070	86.54
0.140	85.79

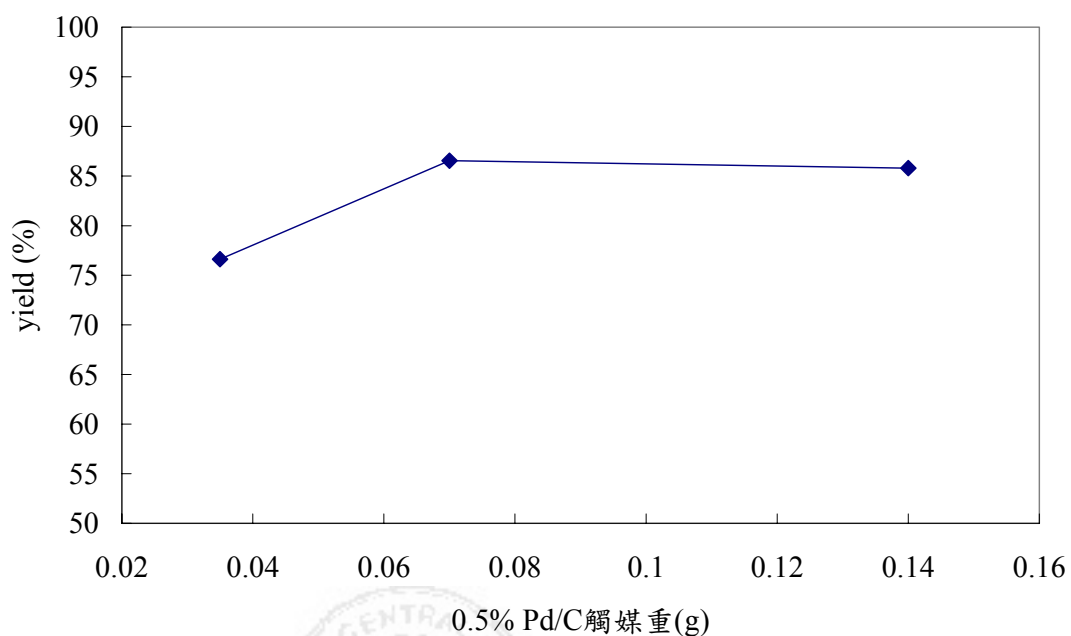


圖 4-8 觸媒量對 PT 生成率之關係圖

(250°C , 1hr , 0.5% Pd/C)

4-1.2 不同反應時間在 270°C 下之反應

使用 0.0035 g 觸媒 (5% Pd/C)，結果如表 4-7 及圖 4-9 所示。從數據和圖來看，在 270°C 的條件下，反應時間 1 小時，PT 生成含量達到了 95.46%。再做反應時間 2 和 3 小時，看看能不能在提高生成率，結果顯示出隨著反應時間 1、2、3 小時增加，生成率是一路往下降的趨勢，在反應 3 小時那點，PT 生成只剩下 79.14%。

接下來摻入純度為 99% 的 TPA 參與反應，以 4-CBA 和 TPA 重量比為 1:19 的比例，加入 1.9 g TPA，結果如表 4-8 及圖 4-10 所示。從反應時間 0.5 到 1 小時生成率是往上升的趨勢，在 1 小時那點有 99.60% 的 PT 生成，接著做反應 2、3 小時，看看會如何。結果表示反應 2 和 3 小時幾乎沒什麼差，生成率則降到 77% 左右。

合併圖 4-9、4-10，從圖 4-11 我們可以清楚發現，在 270°C 下，反應 1 小時可得到最高的 PT 含量。

表 4-7 不同反應時間下對 PT 生成率之影響

(270°C , 0.0035 g 5% Pd/C)

反應時間 (hr)	PT 生成率 (%)
1.0	95.46
2.0	85.79
3.0	79.14

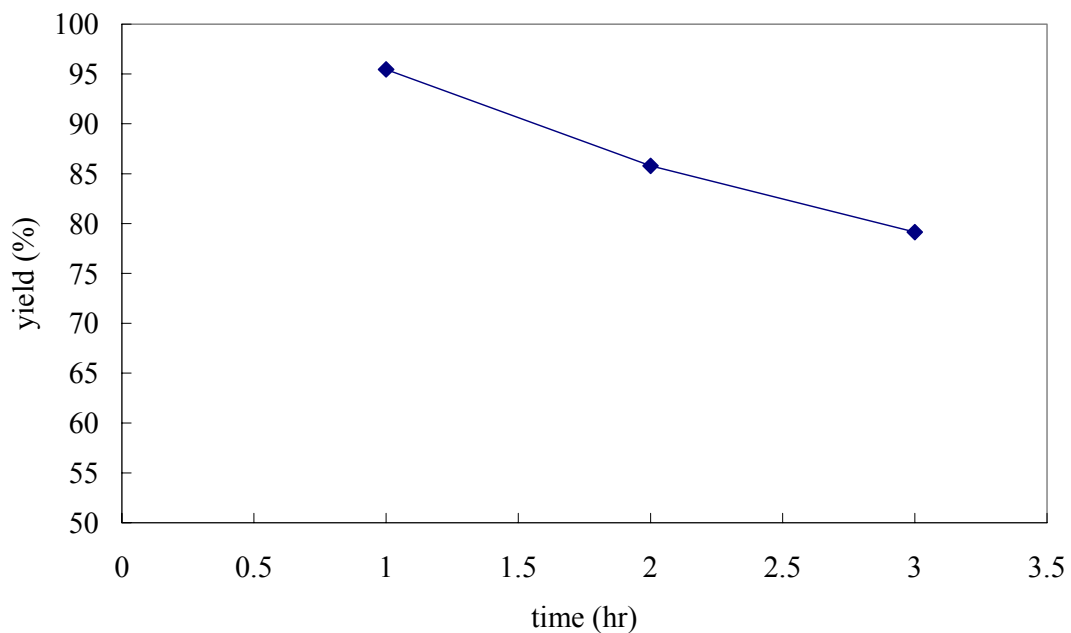


圖 4-9 反應時間對 PT 生成率之關係圖

(270°C , 0.0035 g 5% Pd/C)

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°C , 0.0035 g 5% Pd/C)

反應時間 (hr)	PT 生成率 (%)
0.5	89.90
1.0	99.60
2.0	77.29
3.0	79.14

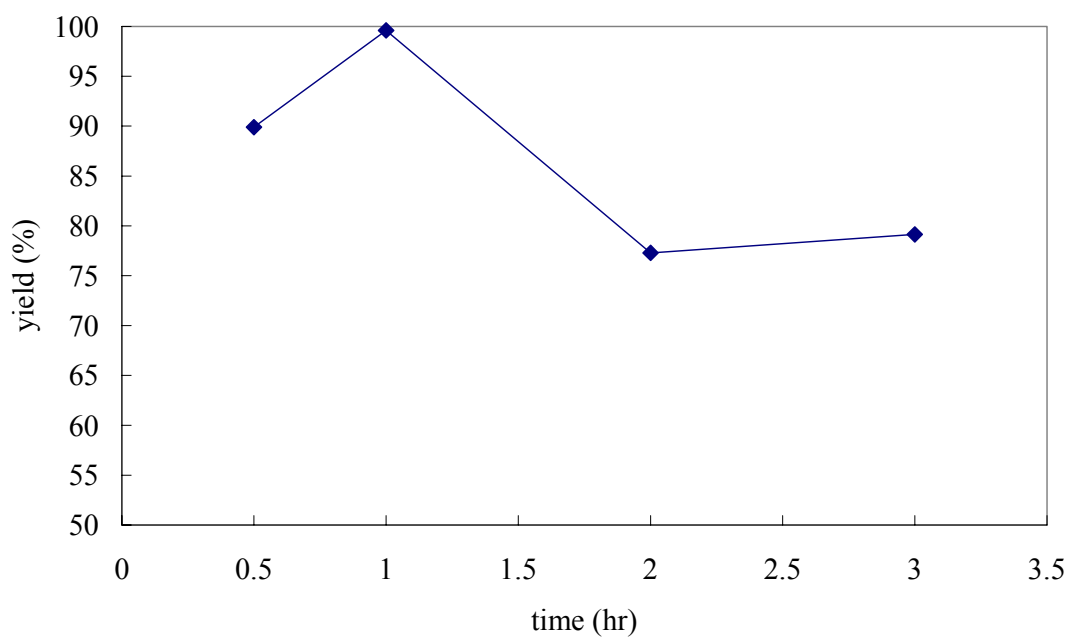


圖 4-10 反應時間對 PT 生成率之關係圖

(270°C , 0.0035 g 5% Pd/C)

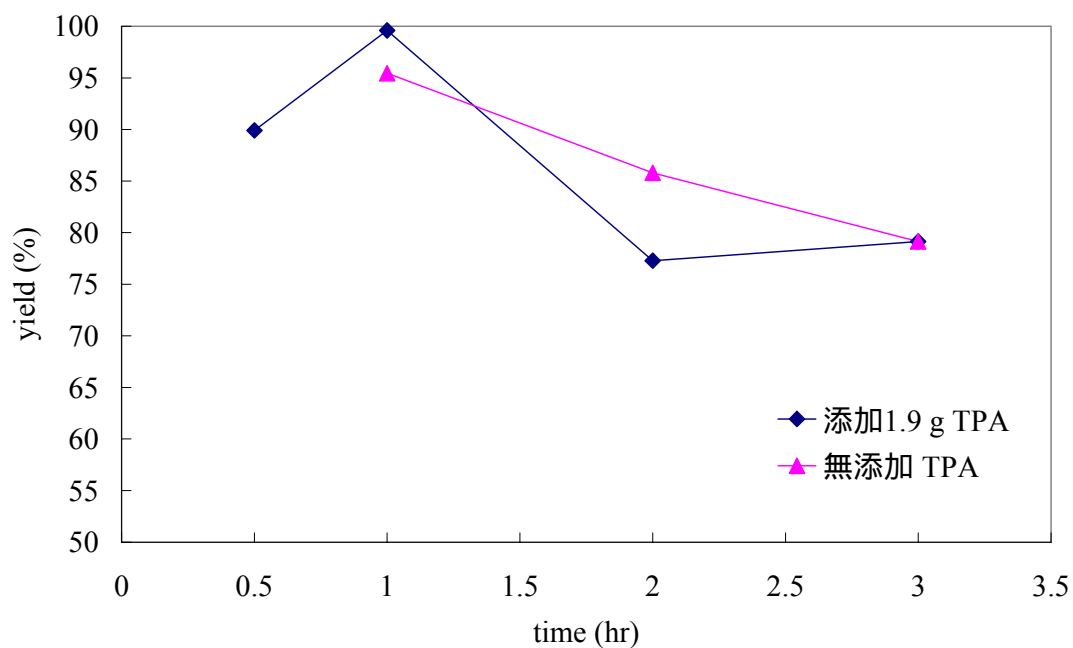


圖 4-11 反應時間對 PT 生成率之關係圖

(270°C , 0.0035 g 5% Pd/C)

使用 0.035 g 觸媒 (0.5% Pd/C)，添加 1.9 g TPA，進行反應 1 和 2 小時的實驗，看看有否跟表 4-8 及圖 4-10 同樣結果，如表 4-9 及圖 4-12。圖 4-13 是合併圖 4-10 和圖 4-12，由圖 4-13 可知在 270°C 下，反應時間拉長，PT 產量減少，至於為何兩者 PT 生成差異頗大，應為自製 0.5% Pd/C 其活性成份 Pd 分散度不佳所導致的結果。

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°C , 0.035 g 0.5% Pd/C)

反應時間 (hr)	PT 生成率 (%)
1.0	80.40
2.0	69.47

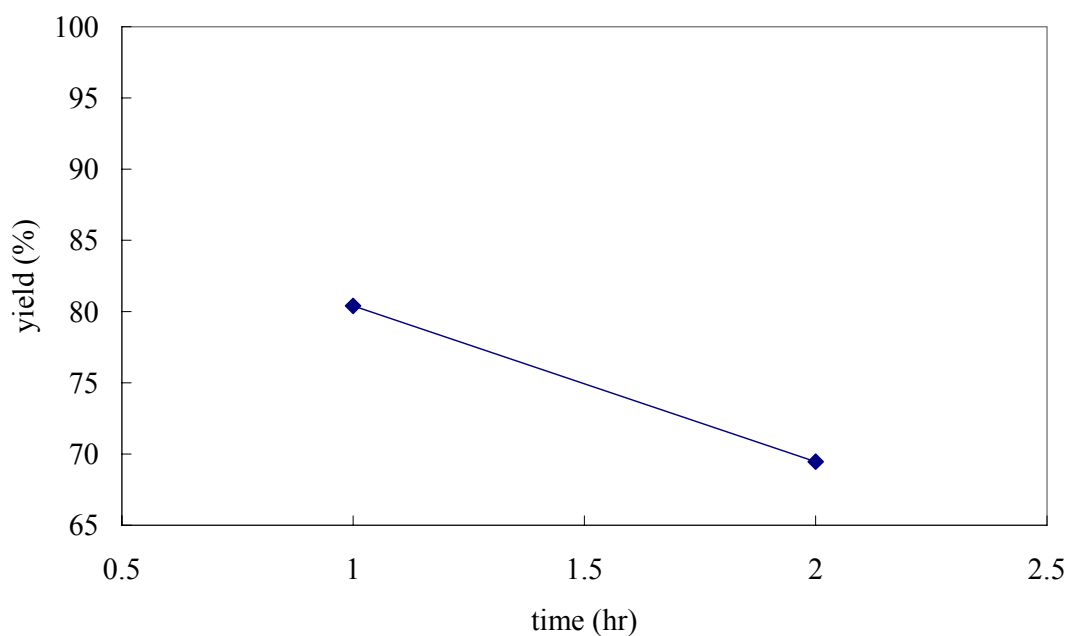


圖 4-12 反應時間對 PT 生成率之關係圖

(270°C , 0.035 g 0.5% Pd/C)

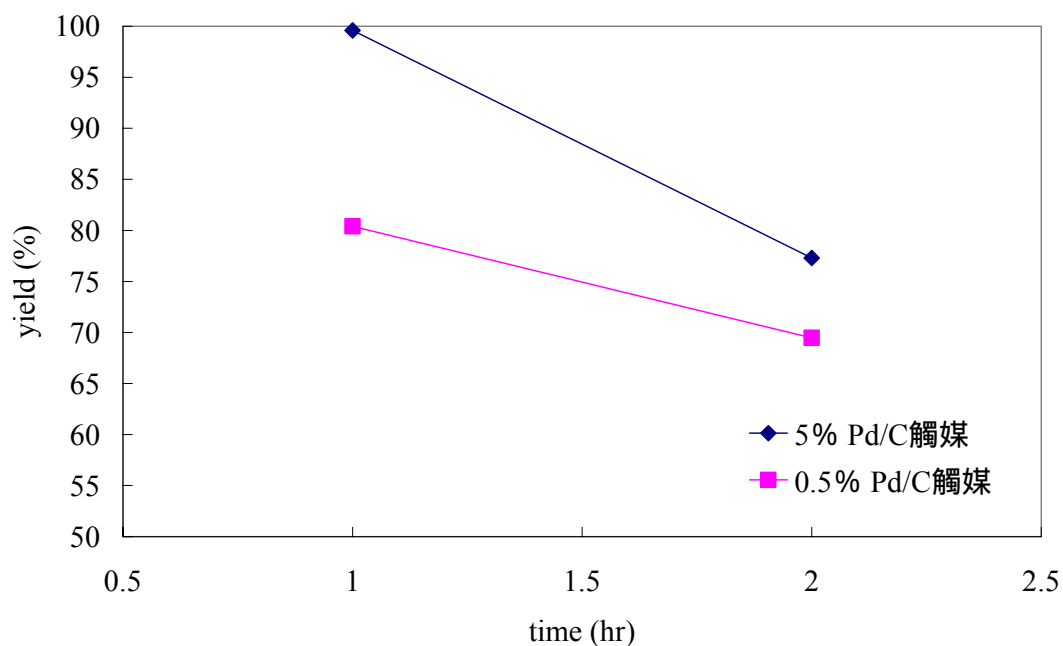


圖 4-13 反應時間對 PT 生成率之關係圖 (270°C)

由於前面實驗 (表 4-8 及圖 4-10) 出現高 PT 生成率，另做降低觸媒量為 0.00175 g 的 5% Pd/C，反應時間 1 和 2 小時，看看其 PT 產量下降的程度，結果如表 4-10 及圖 4-14 所示。在 1 小時那點，生成率只有 85.79%，而反應 2 小時，更是降低到 50% 左右，結果並不好。可知添加的觸媒量對反應影響甚鉅。

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°C , 0.00175 g 5% Pd/C)

反應時間 (hr)	PT 生成率 (%)
1.0	85.79
2.0	50.80

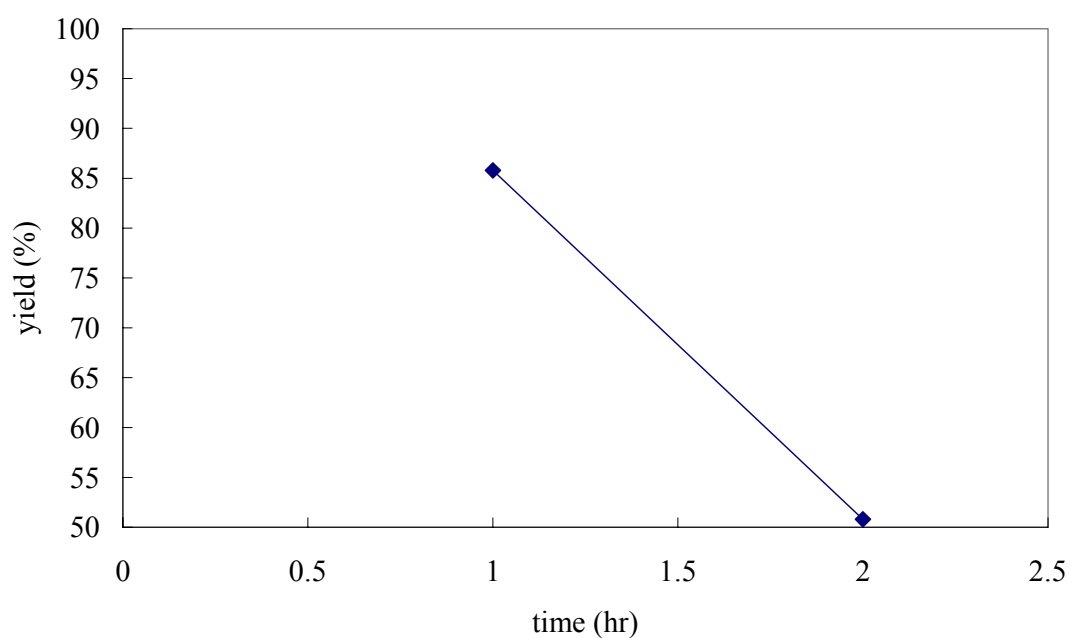


圖 4-14 反應時間對 PT 生成率之關係圖

(270°C , 0.00175 g 5% Pd/C)

在相同反應條件下，這次以 4-CBA 和 TPA 重量比為 1：9 的比例，取 0.2 g 4-CBA 和 1.8 g TPA 加入 50 ml 去離子水中，觸媒量為 0.0035 g，其結果如表 4-11 及圖 4-15 所示。和表 4-8 及圖 4-10 比較，4-CBA 的濃度變為之前的二倍，在反應 1、2、3 小時後，得知 1、2 小時都有不錯 PT 生成率表現，之後又開始往下降。由文獻^[39]可知在反應 2 小時後，PT 漸漸生成 MCHCA。

從我們得到的 HPLC 分析圖，看不到 MCHCA 的滯留波峰和波峰面積，查文獻^[40]得知 HPLC 波長設定 254 nm 條件下，偵測不到副產物 MCHCA，須改變 LC UV-VIS 波長或是利用 GC 才能測得。

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°C , 0.0035 g 5% Pd/C)

反應時間 (hr)	PT 生成率 (%)
1.0	90.21
2.0	96.55
3.0	73.90

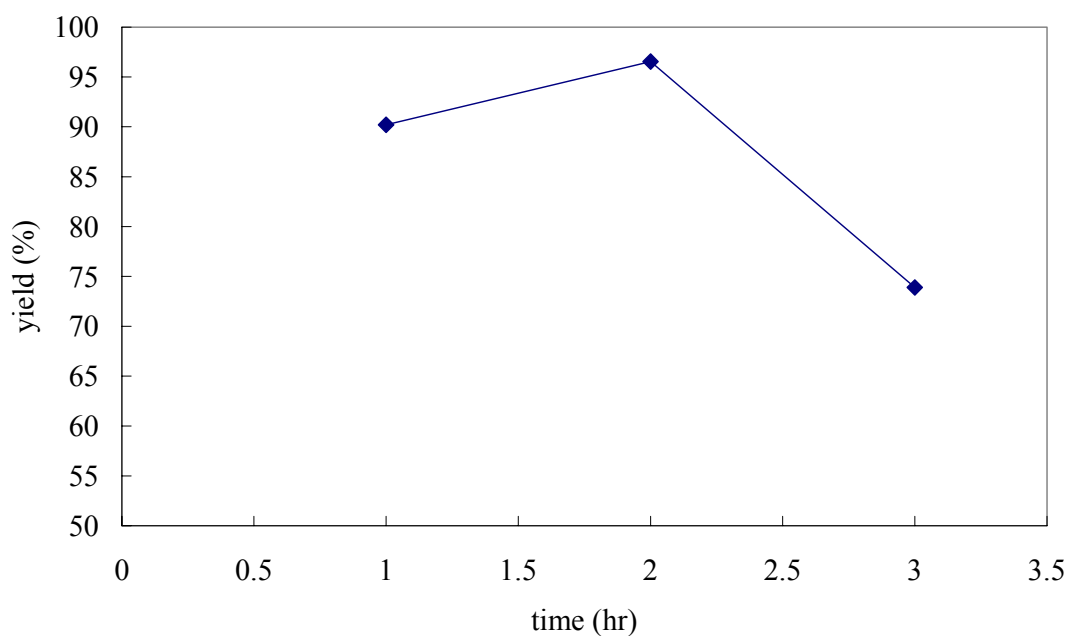


圖 4-15 反應時間對 PT 生成率之關係圖

(270°C , 0.0035 g 5% Pd/C)

4-2 溫度對 4-CBA 氫化反應之影響

為了得到較佳的 PT 生成率，反應溫度挑選 200°C、220°C、240°C、250°C、260°C、270°C、280°C 來作比較。反應條件為 0.1 g 4-CBA，0.0035 g 觸媒 (5% Pd/C)，50 ml 二次去離子水，通入氫氣壓力為 200 psi，攪拌速度 200 rpm，反應時間 1 小時，結果如表 4-12 及圖 4-16。

在 200°C 那點，4-CBA 轉化為 PT，只有 50% 左右生成率，不符合我們欲追求的目標。隨著提高溫度，PT 的含量整體有增加的趨勢，在 270°C 達到 95.46%，之後又下降到 86.71%。

加入 1.9 g 純度 99% 的 TPA，使 4-CBA 和 TPA 重量比為 1:19，進行不同溫度的實驗，看看對 PT 產量的影響，結果如表 4-13 及圖 4-17 所示。此結果和前一組無添加 TPA 類似，PT 生成率之趨勢從 200°C 一路向上增加到 270°C，而從 270~280°C 趨勢是往下降的。

圖 4-18 是結合圖 4-16 及 4-17，由圖 4-18 可知，在 270°C 的條件下，有最佳的 PT 生成率。因儀器關係、文獻^[41]和 280°C 下反應結果並無更好，所以排除這個溫度點的實驗。

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)

反應溫度 (°C)	PT 生成率 (%)
200	53.74
220	66.95
240	78.30
250	79.06
260	86.96
270	95.46
280	86.71

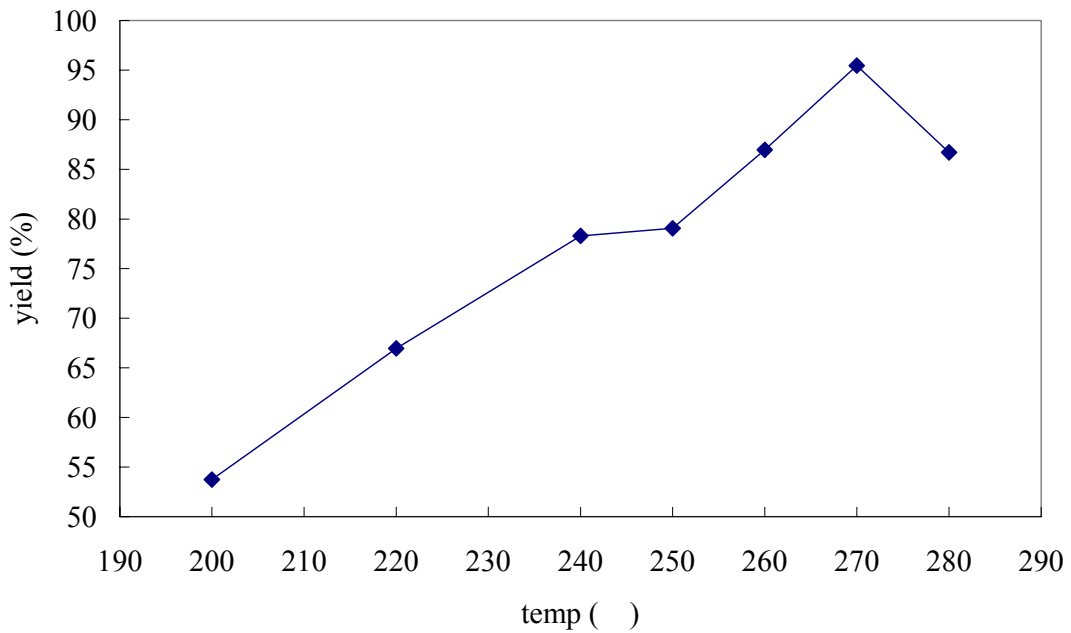


圖 4-16 反應溫度對 PT 生成率之關係圖

(1hr, 0.0035 g 5% Pd/C)

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)

反應溫度 (°C)	PT 生成率 (%)
200	84.44
220	88.73
240	87.13
250	95.71
260	97.45
270	99.60
280	88.48

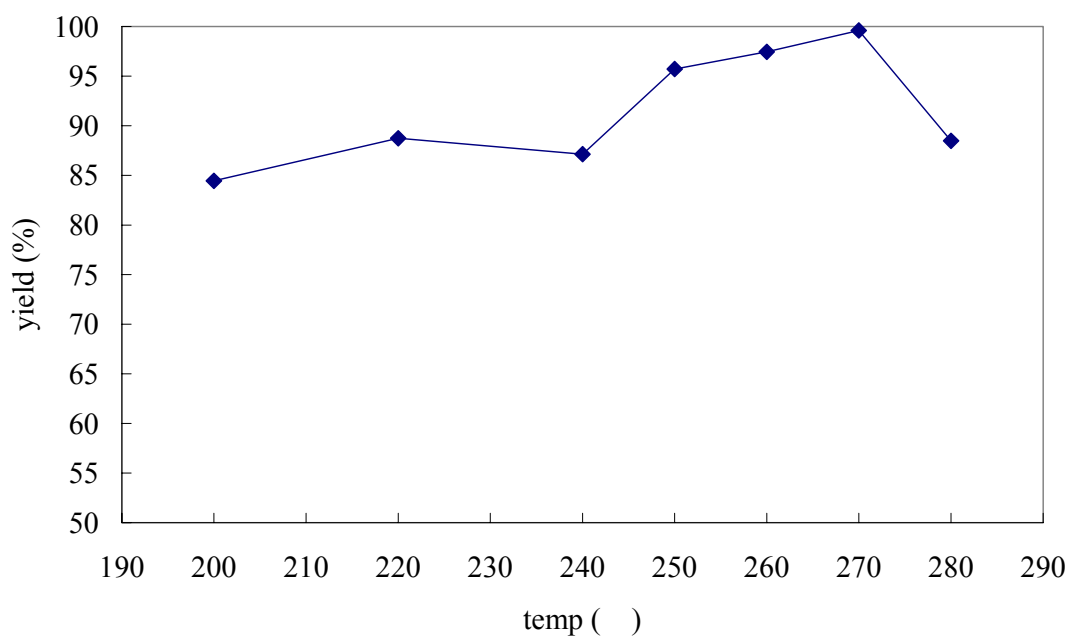


圖 4-17 反應溫度對 PT 生成率之關係圖

(1hr, 0.0035 g 5% Pd/C)

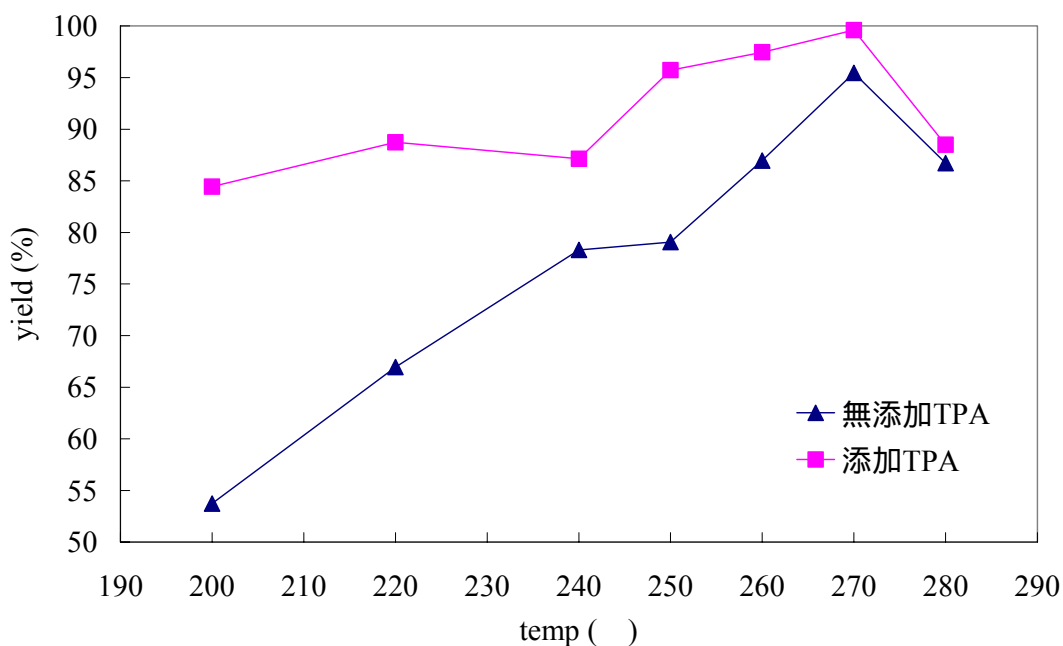


圖 4-18 反應溫度對 PT 生成率之關係圖

(1hr, 0.0035 g 5% Pd/C)

相同反應條件下，使用 0.035 g 觸媒 (0.5% Pd/C)，加入 1.9 g TPA，挑選溫度 200°C、220°C、240°C、260°C 及 270°C 來反應。結果如表 4-14 及圖 4-19 所示，和表 4-13 及圖 4-17 合併成圖 4-20，從圖 4-20 得知在 240°C 和 260°C，PT 生成量幾乎一樣，但在其他溫度點，PT 產量差異極大。理論上來說，應用兩種觸媒參與反應，其結果應類似才對，綜合前面使用 0.035 g 觸媒 (0.5% Pd/C) 的實驗結果，製作觸媒其 Pd 粒子的分散度不高，導致觸媒某些部份 Pd 含量太低或太高，讓實驗結果不如我們所預期。

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)

反應溫度 (°C)	PT 生成率 (%)
200	41.63
220	36.75
240	85.79
260	95.12
270	80.40

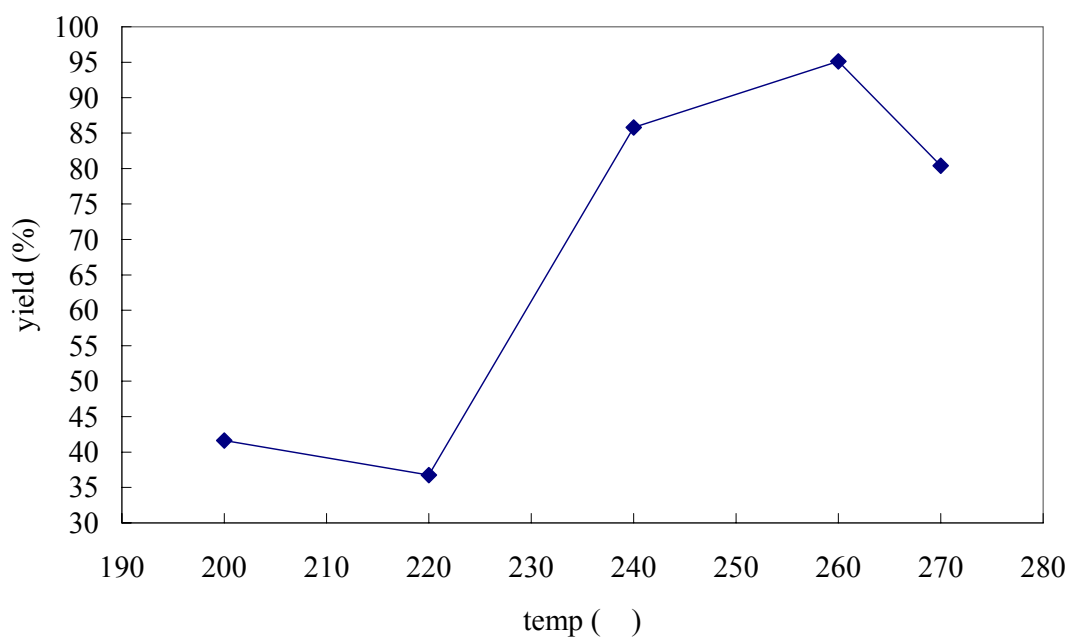


圖 4-19 反應溫度對 PT 生成率之關係圖

(1hr, 0.035 g 0.5% Pd/C)

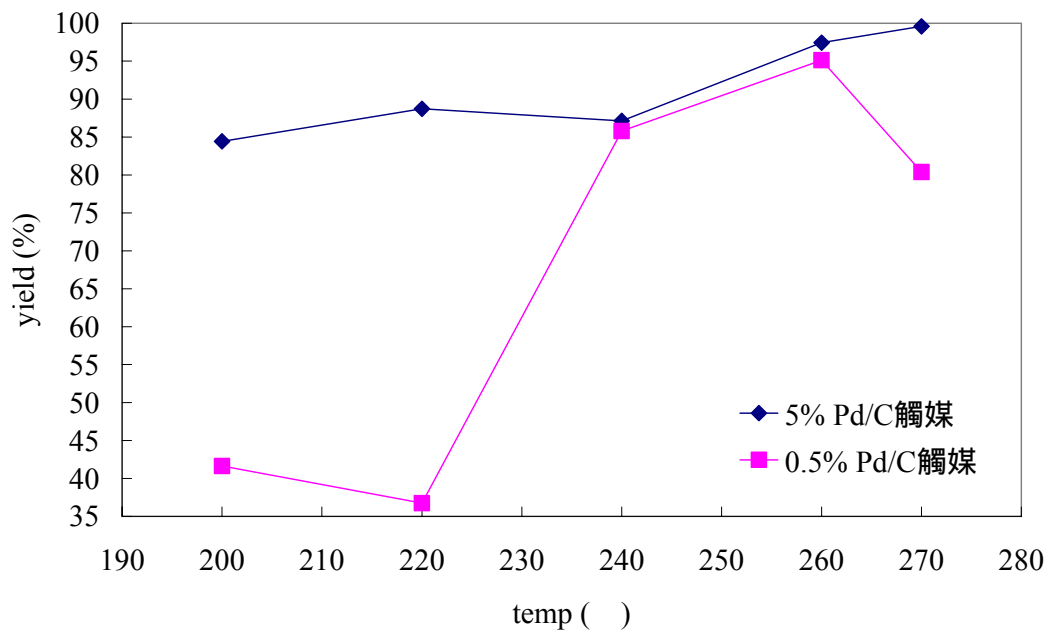


圖 4-20 反應溫度對 PT 生成率之關係圖 (1hr)

添加 TPA 在 4-CBA 氫化為 PT 的反應中，當氫氣過量會使少部份對苯二甲酸被還原成 PT，不過被還原的 TPA 量相較於原本的 TPA 量，微乎其微，幾乎不反應。

由文獻^[38]和前面反應時間對 PT 生成的影響結果，可知 4-CBA 的氫化反應速率非常快，因此另做一組加熱到該溫度，就停止實驗，而挑選溫度 200°C、220°C、240°C、250°C、260°C、270°C 使用 0.0035 g 5% Pd/C 來反應，並添加 1.9 g TPA，其結果如表 4-15 及圖 4-21 所示。表 4-16 為加熱到該溫度點所需時間。

由圖 4-22 得知，光是在加熱過程中，200°C 條件下，PT 生成率就有 75% 以上的表現了，一樣隨著溫度上升，PT 含量亦隨之增加，到 270°C 時生成率超過 90%。圖 4-22 中之反應 1hr 的曲線是圖 4-17 之結果，可見大部分 PT 是在加熱過程中生成。

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)

反應溫度 (°C)	PT 生成率 (%)
200	76.28
220	79.73
240	80.91
250	80.99
260	85.03
270	90.66

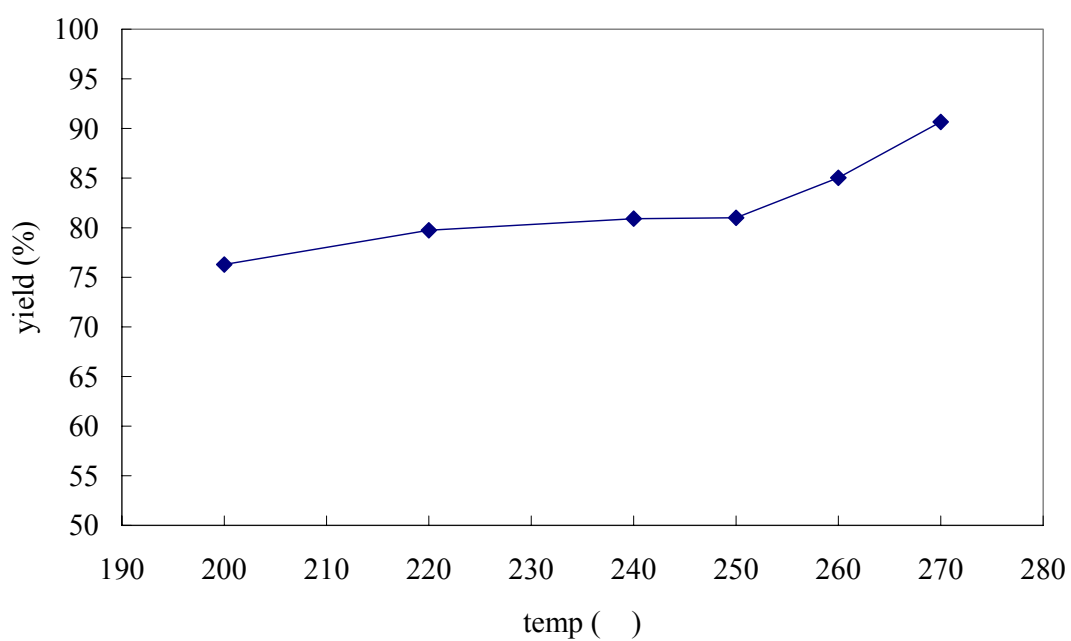


圖 4-21 反應溫度對 PT 生成率之關係圖

(heating, 0.0035 g 5% Pd/C)

表 4-16 加熱到該點溫度所需時間

溫度 (°C)	200	220	240	250	260	270
加熱時間(min)	21	24	26	28	30	33

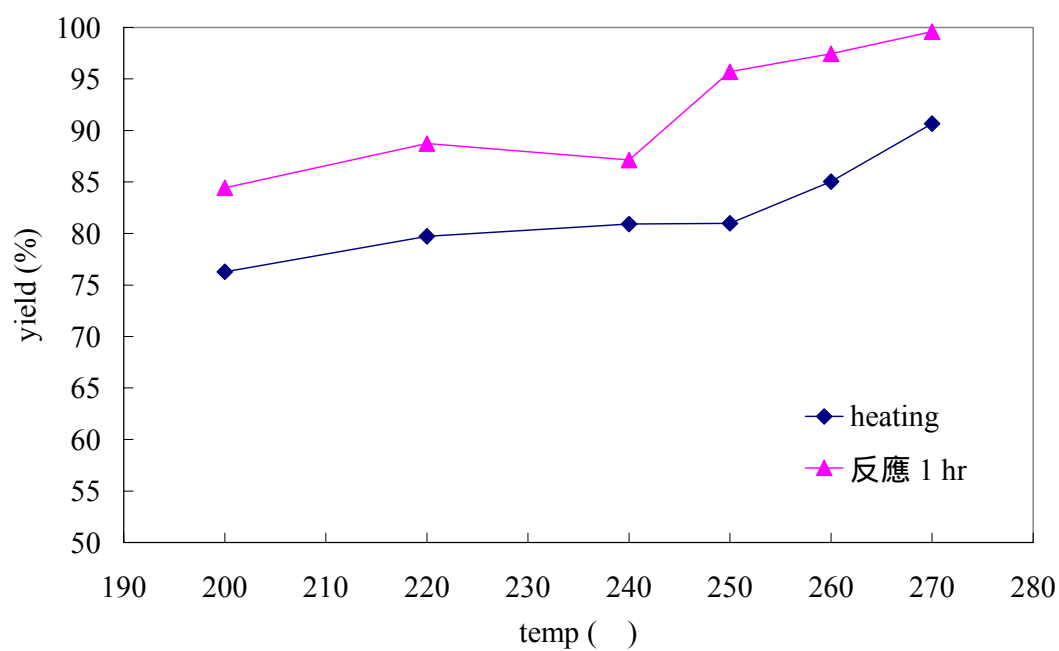


圖 4-22 反應溫度對 PT 生成率之關係圖 (0.0035 g 5% Pd/C)

4-3 氫氣壓力對 4-CBA 氫化反應之影響

為了解氫化時，氫氣壓力對反應的影響程度，做幾組不同壓力的反應。反應條件為 0.1 g 4-CBA，50 ml 二次去離子水，0.0035 g 觸媒 (5% Pd/C)，攪拌速度 200 rpm，一樣加入 1.9 g 純度為 99% 的 TPA 參與反應，使 4-CBA 和 TPA 重量比為 1:19。

4-3.1 不同氫氣壓力在 270°C 反應 1 小時的影響

我們從通入氫氣壓力 200 psi 開始往下做 150 psi、100 psi 和 50 psi 的反應。結果如表 4-17 及圖 4-23 所示，隨著氫氣壓力越大，生成 PT 的含量亦隨之增加，且在 150 psi 那點，就有 90% 左右的生成率。

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)

氫分壓 (psi)	PT 生成率 (%)
50	70.98
100	83.52
150	90.58
200	99.60

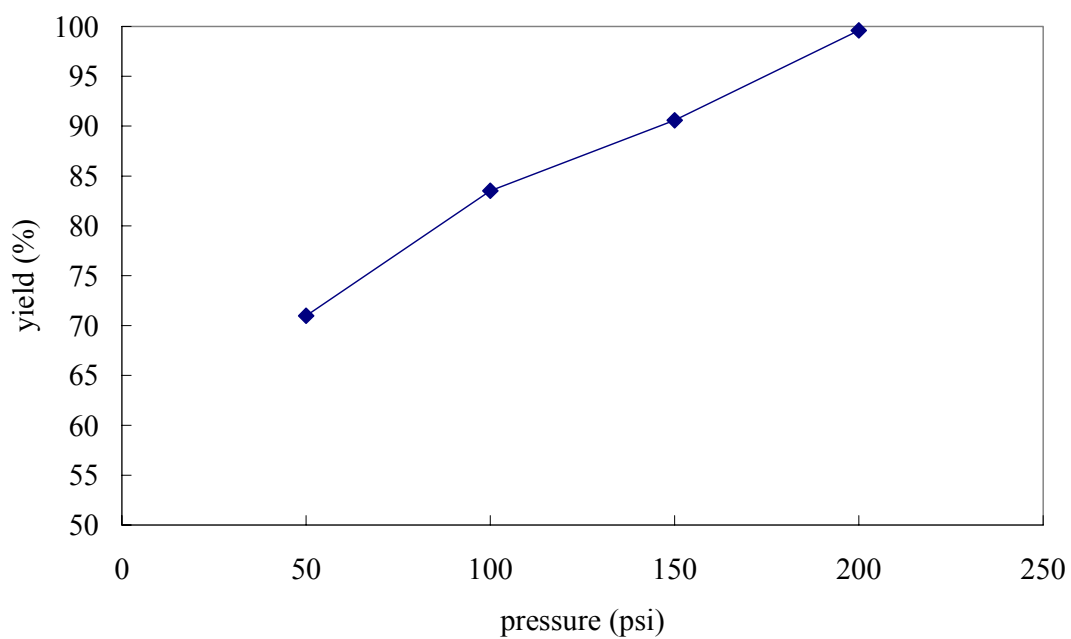


圖 4-23 氫氣壓力對 PT 生成率之關係圖

(1hr, 0.0035 g 5% Pd/C)

4-3.2 不同氫氣壓力對加熱到 270°C 反應的影響

一樣的反应條件，在 50 psi、100 psi、150 psi、200 psi 的壓力下針對加熱到 270°C 即停止反應，觀察其生成率變化是否跟反應 1 小時結果相似。如表 4-18 及圖 4-24，顯示出跟反應 1 小時的圖形走向一樣伴隨著壓力變大，PT 生成亦是變多，不過在 150 和 200 psi，平緩下來，生成率幾乎沒多多少。

4-3.3 不同氫氣壓力在 270°C 反應 2 小時的影響

由前面兩組結果可看出在定溫下反應，通入氫氣越多壓力越大，氫化成 PT 也跟著變多。接續同樣的反應條件，看看反應 2 小時，會不會也得到相同的結果。

結果如表 4-19 及圖 4-25，出乎意外的是在 200 psi 那點，PT 生成率是最低的才 77.29%，反而在 100 psi 那點有最好的生成率達 98.23%，排除這點不看的話，整體趨勢和之前兩組恰恰相反，是往下降的。圖 4-26 是結合圖 4-23 及圖 4-24，顯示出在 150 和 200 psi 下，反應 1 小時生成 PT 最多，而 2 小時則最少，但在 50 和 100 psi 條件下，反應 2 小時則有最多 PT 生成。

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)

氫分壓 (psi)	PT 生成率 (%)
50	66.53
100	76.70
150	88.23
200	90.66

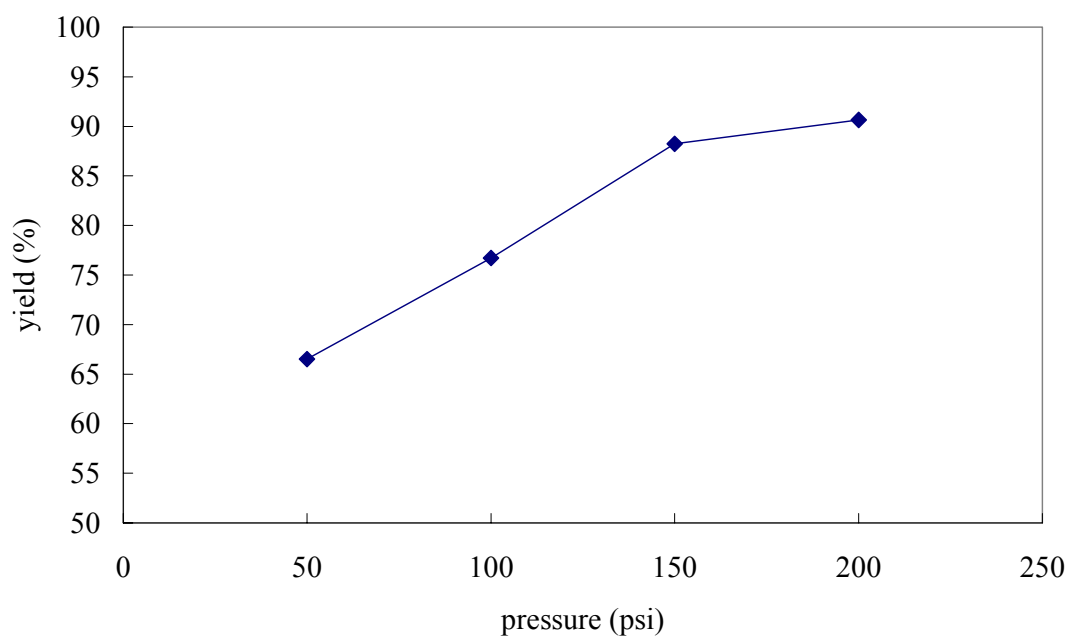


圖 4-24 氫氣壓力對 PT 生成率之關係圖

(heating, 0.0035 g 5% Pd/C)

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)

氫分壓 (psi)	PT 生成率 (%)
50	84.69
100	98.23
150	80.91
200	77.29

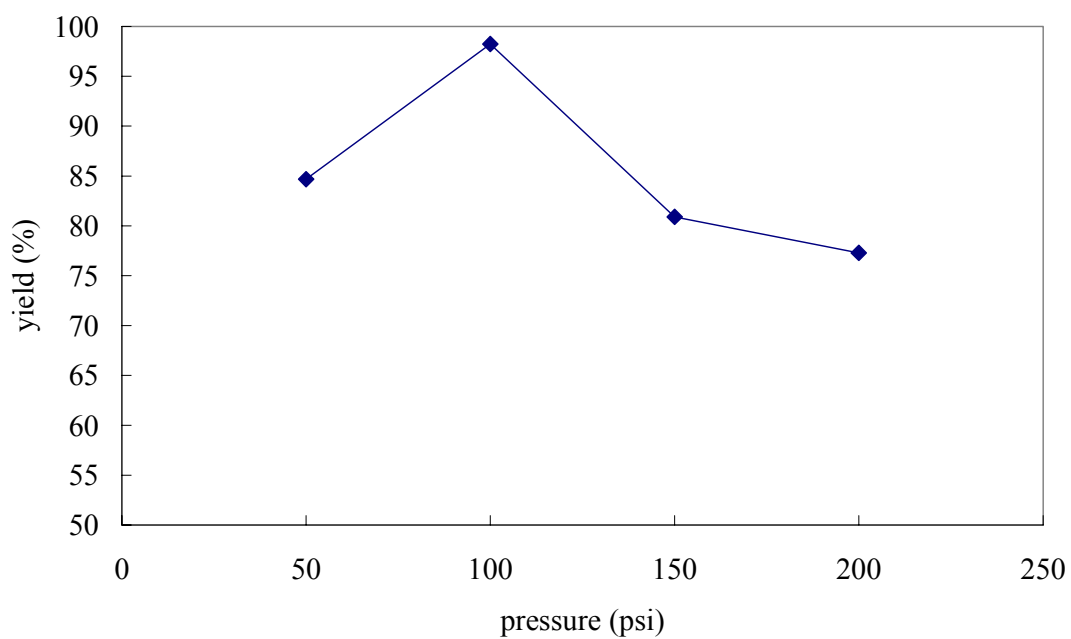


圖 4-25 氫氣壓力對 PT 生成率之關係圖

(2hr, 0.0035 g 5% Pd/C)

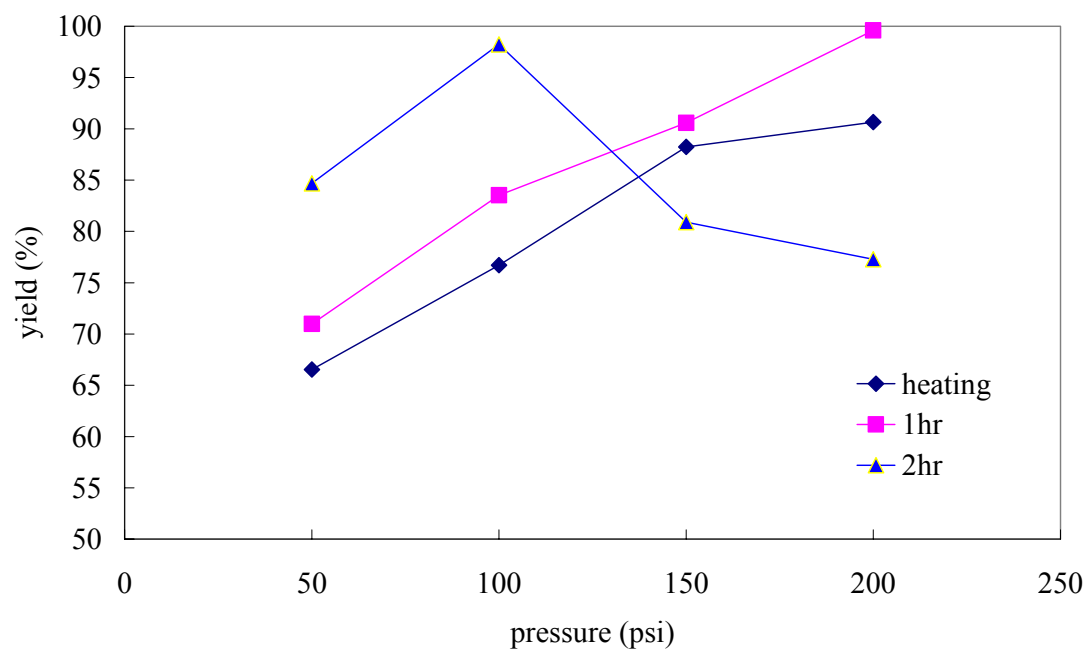


圖 4-26 氫氣壓力對 PT 生成率之關係圖 (0.0035 g 5% Pd/C)

4-4 熱場發射掃描式電子顯微鏡 (TFSEM) 之分析

圖 4-27~圖 4-31 為 5% Pd/C 觸媒在不同倍率下所照之 TFSEM 圖，而圖 4-32~圖 4-36 為 0.5% Pd/C 觸媒在不同倍率下所照之 TFSEM 圖。從圖可看出 Pd/C 觸媒形狀不規則且顆粒大小不一的全貌，表面有大量的細微皺褶和孔隙，便於 Pd 粒子在活性碳表面上的分散與緊密固定，且有一定深度，特別有利於微晶 Pd 的穩定放置與良好的活性，並有效減少了固體表面物料沖刷等造成的 Pd 粒子流失現象。

因 Pd 粒子小，原以為會以單個微晶的形式分散於活性碳中，但結果和文獻^[42,43]顯示大部分以球狀微晶聚集體的形式分散於活性碳中，且 Pd 粒子若太大，會導致 Pd 的表面積降低，進而影響其氫化活性的能力。

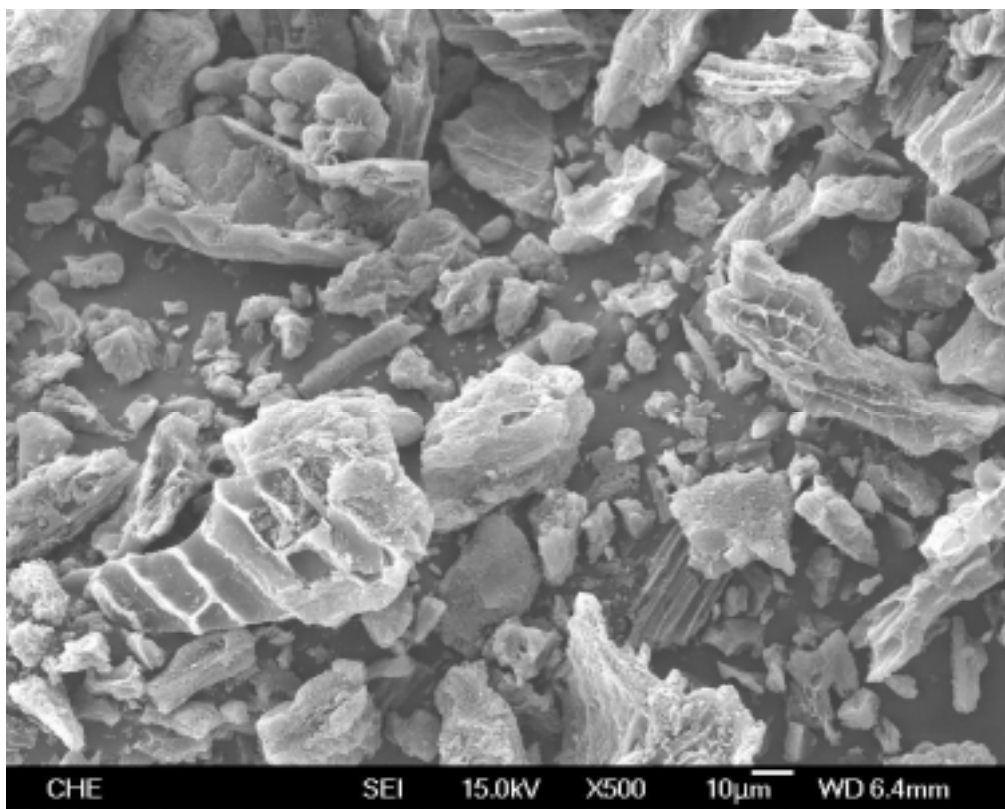


圖 4-27 5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖 (X500)

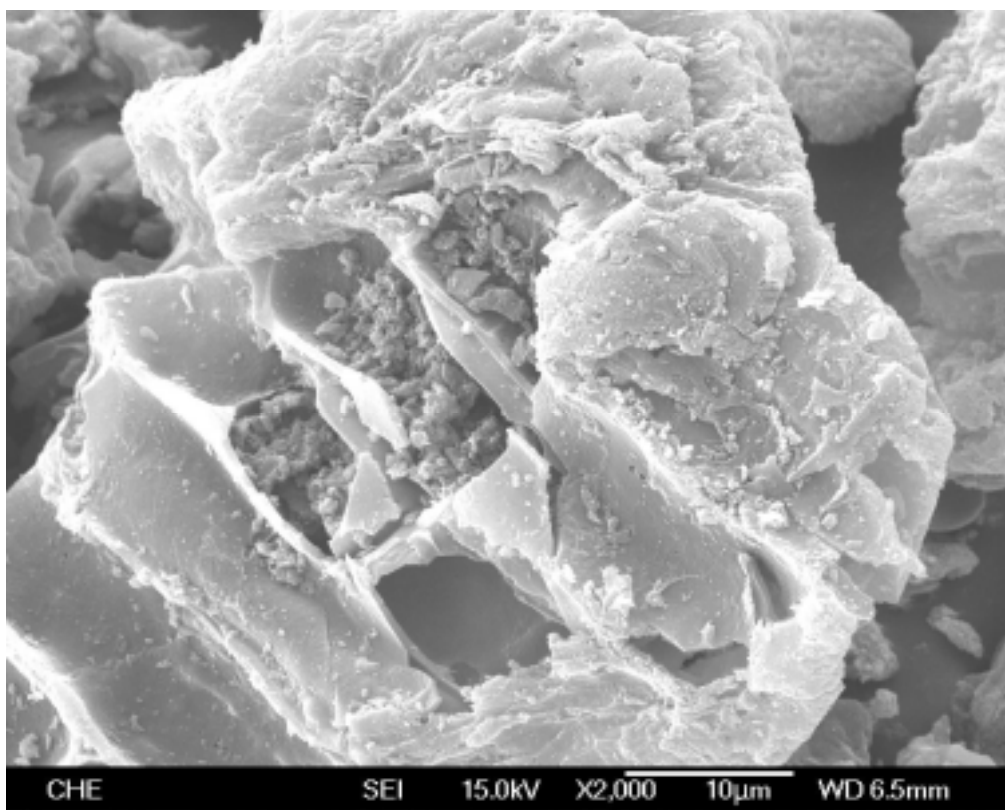


圖 4-28 5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖 (X2,000)

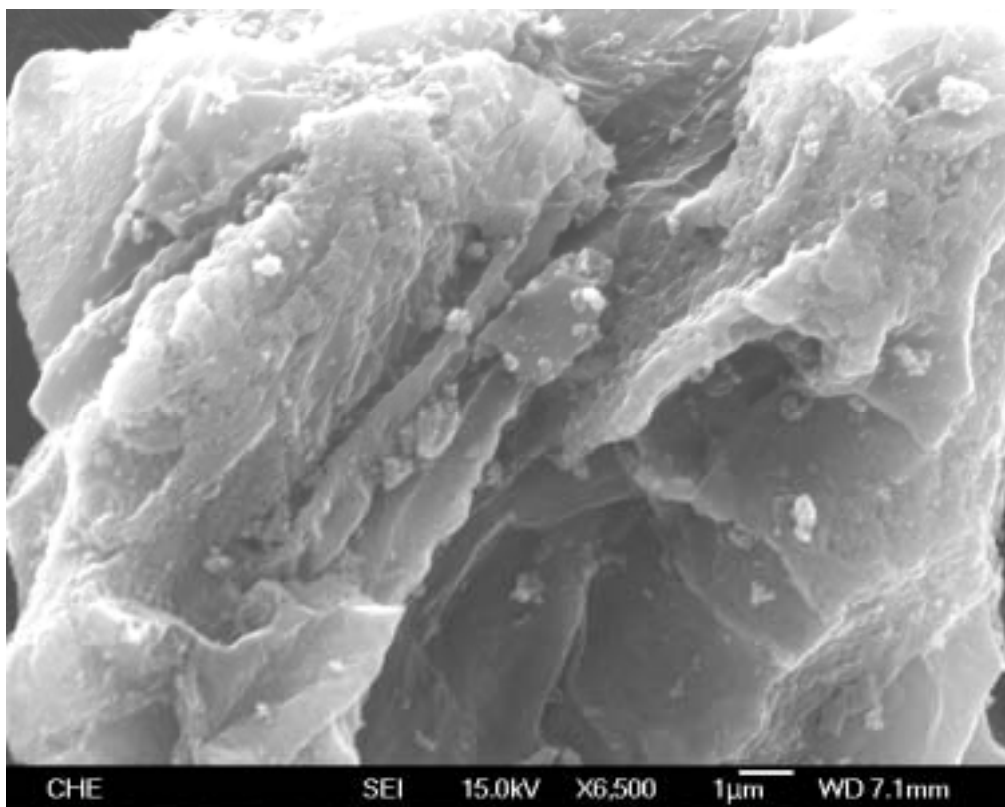


圖 4-29 5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖 (X6,500)

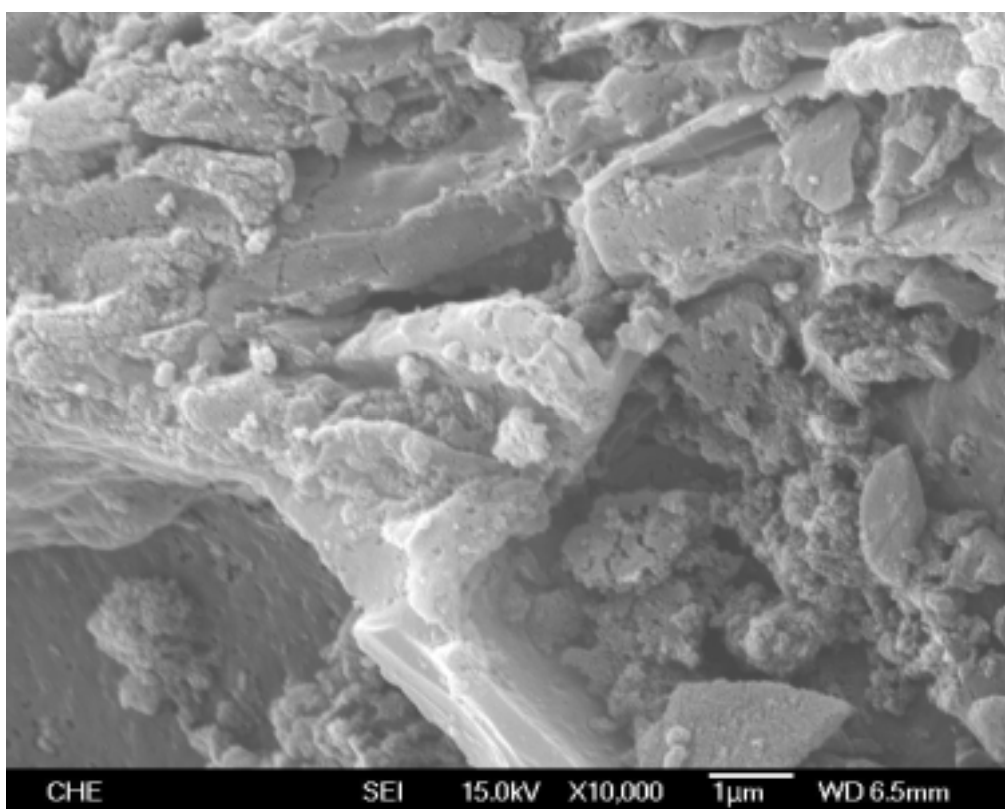


圖 4-30 5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖 (X10,000)

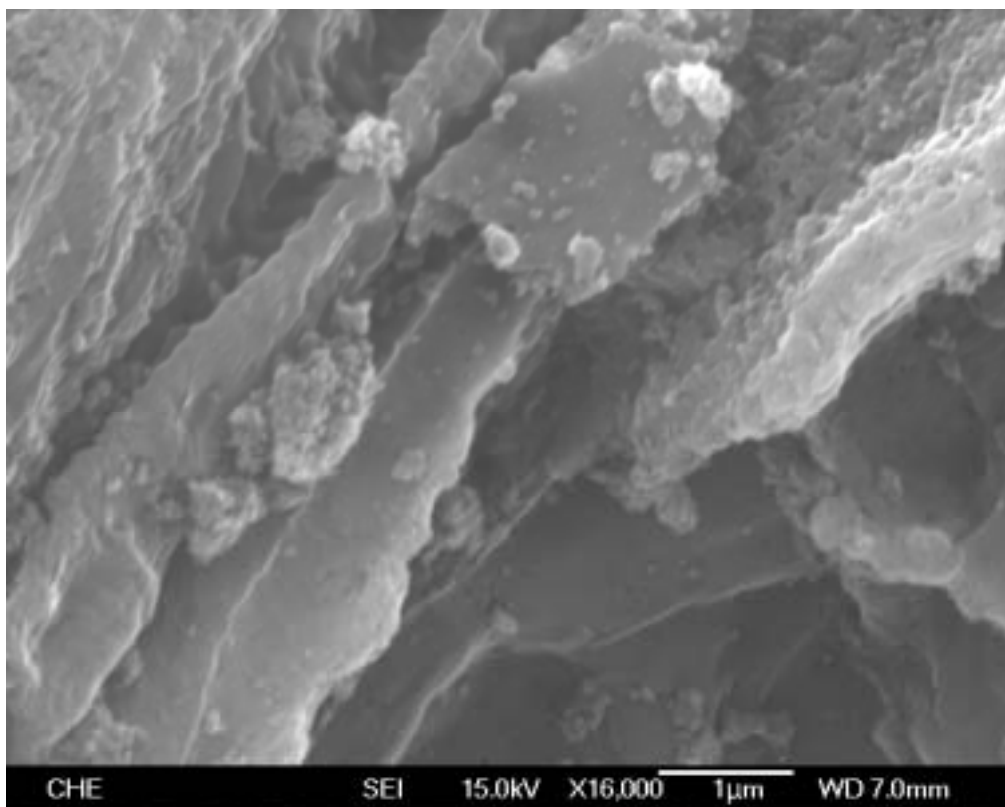


圖 4-31 5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖 (X16,000)

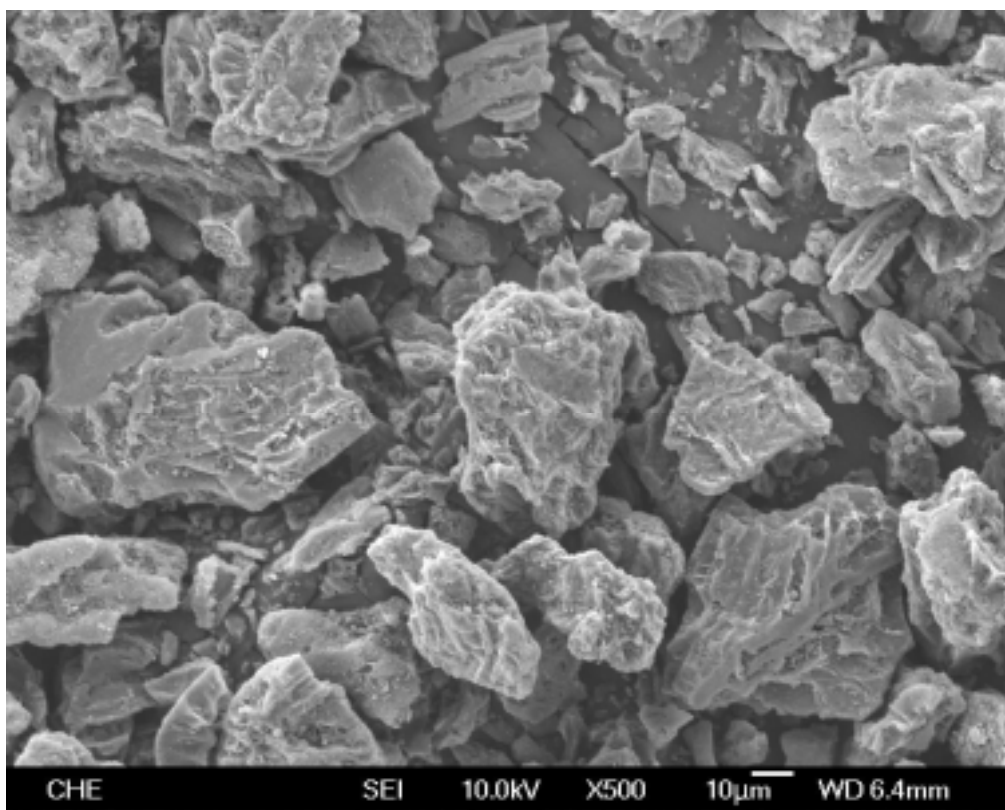


圖 4-32 0.5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖 (X500)

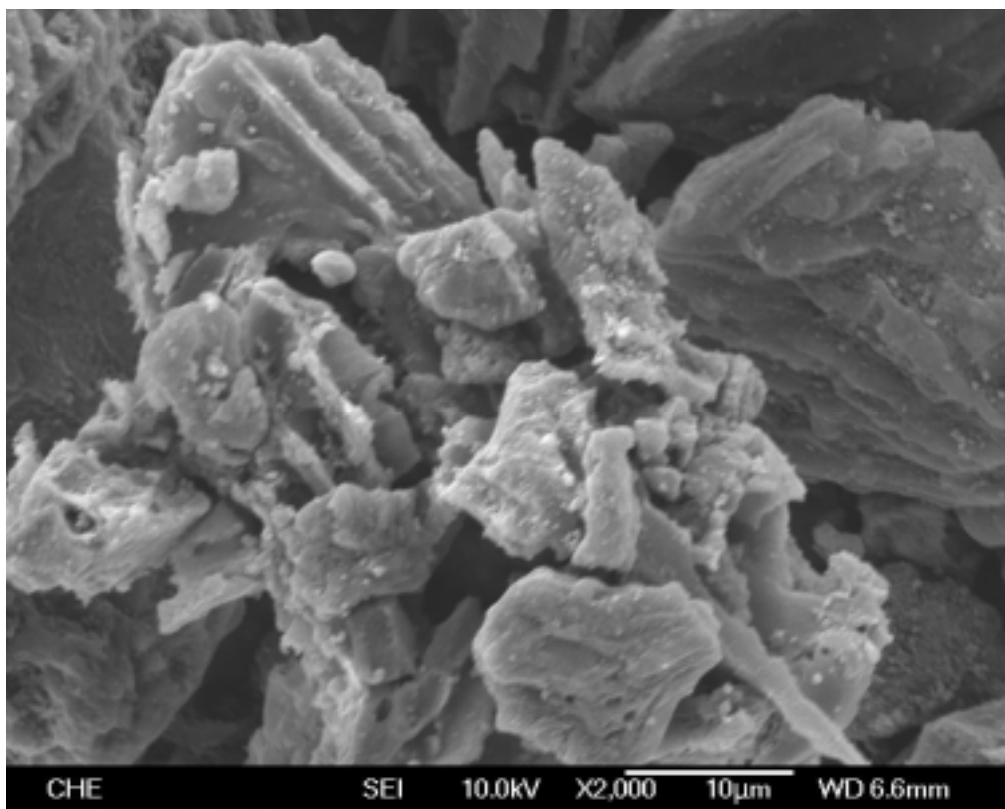


圖 4-33 0.5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖 (X2,000)

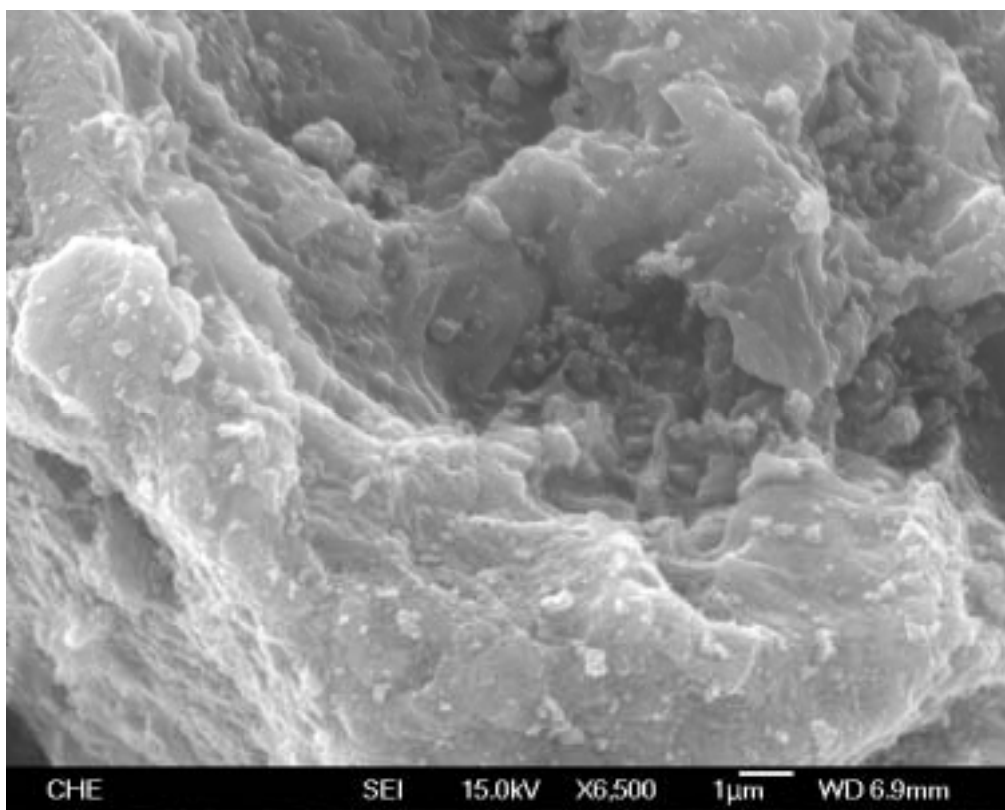


圖 4-34 0.5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖 (X6,500)

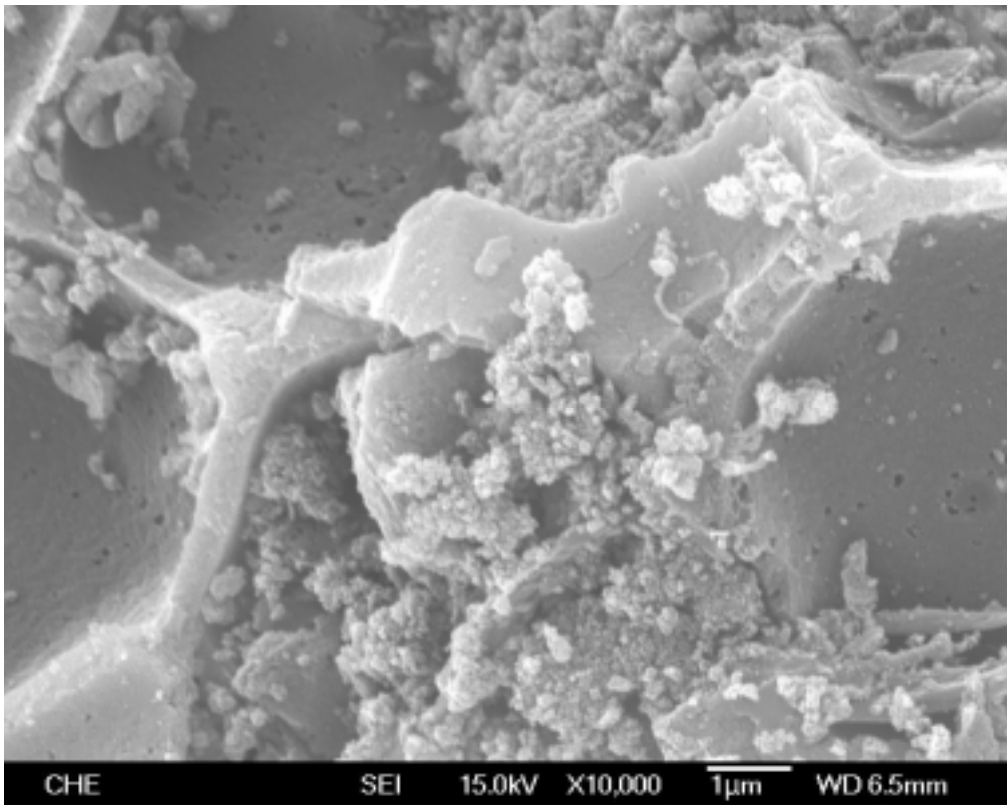


圖 4-35 0.5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖 (X10,000)

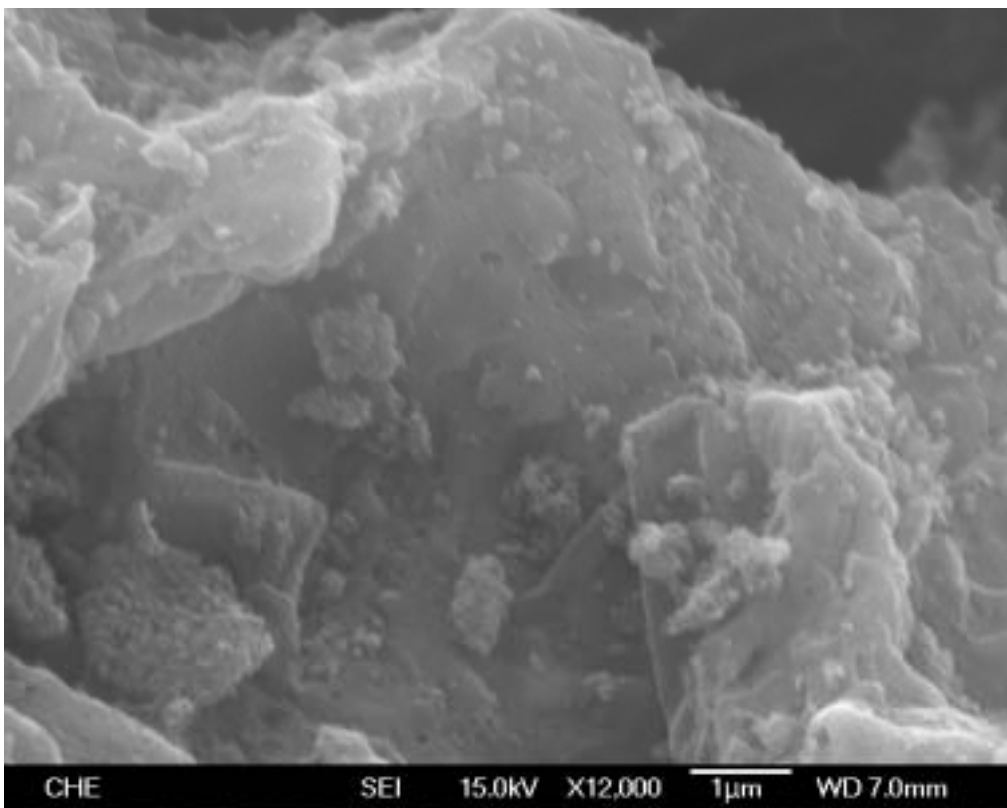


圖 4-36 0.5% Pd/C 觸媒之 TFSEM 圖 (X12,000)

4-5 X 光繞射分析儀 (XRD) 之分析

利用 X 射線繞射儀來分析樣品結構及觸媒之平均顆粒大小是經常使用的方式。將觸媒取適量粉末置於塗有凡士林之圓形凹槽的鋁板上，以玻璃片將樣品壓填刮平再置入 XRD sample holder 中進行測試，使用 X 光射線光源為 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 射線，測量所使用的電壓為 40kV 與 30mA，粗掃範圍： $10^\circ \sim 80^\circ$ ，參數設定：scan rate = $6^\circ/\text{min}$ ，sampling interval = 0.02° 進行分析。

此外，由於掃描之圖譜中，有繞射波峰重疊之現象，因此使用 Gauss 法將重疊部份分離，如圖 4-37 及圖 4-38，可得其每個繞射峰的半波峰寬及所在之 2θ 角，而 Pd 繞射峰位置出現在 $2\theta = 38^\circ$ (111)、 44° (200)、 65° (220)，與文獻^[42]相同。進一步我們可以帶入 Scherrer equation 方程式，可求得結晶顆粒之粒徑大小，如表 4-20。

Scherrer equation :
$$D = \frac{K}{\cos}$$

其中 D : 粒徑大小 (nm)

K : Scherrer's number = 0.94

β : 半波峰寬, 單位弧度

λ : X-ray 波長, 值為 0.154nm

θ : 布拉格繞射角

表 4-20 不同觸媒之粒徑大小

觸媒種類	38° (nm)	44° (nm)	65° (nm)
5% Pd/C	12.81	36.59	70.30
0.5% Pd/C	39.91	34.46	54.68

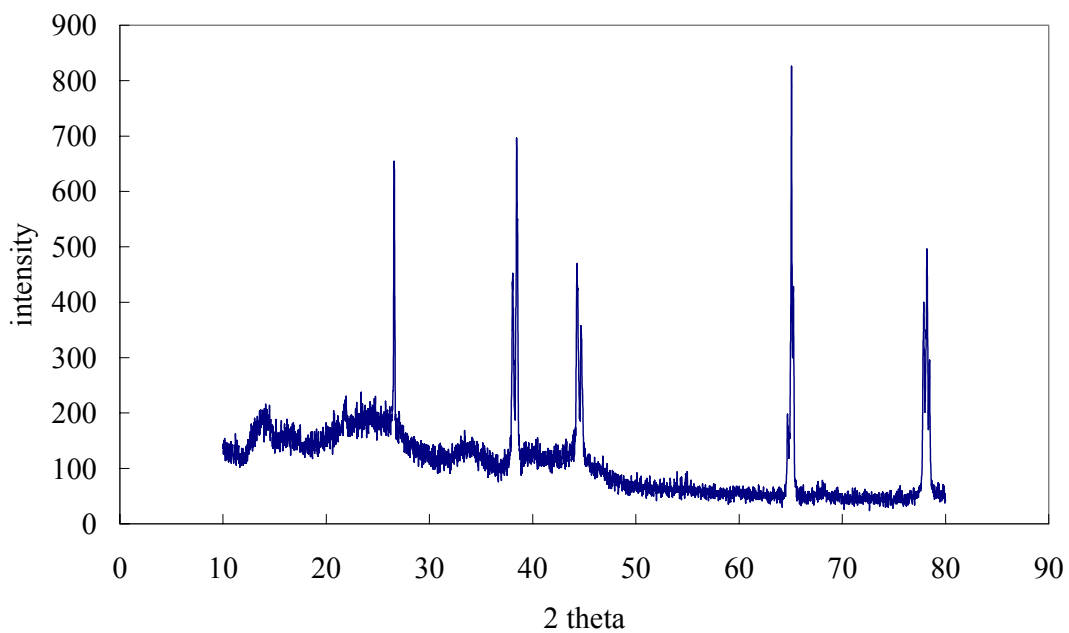


圖 4-37 5% Pd/C 觸媒之 XRD 分析圖譜

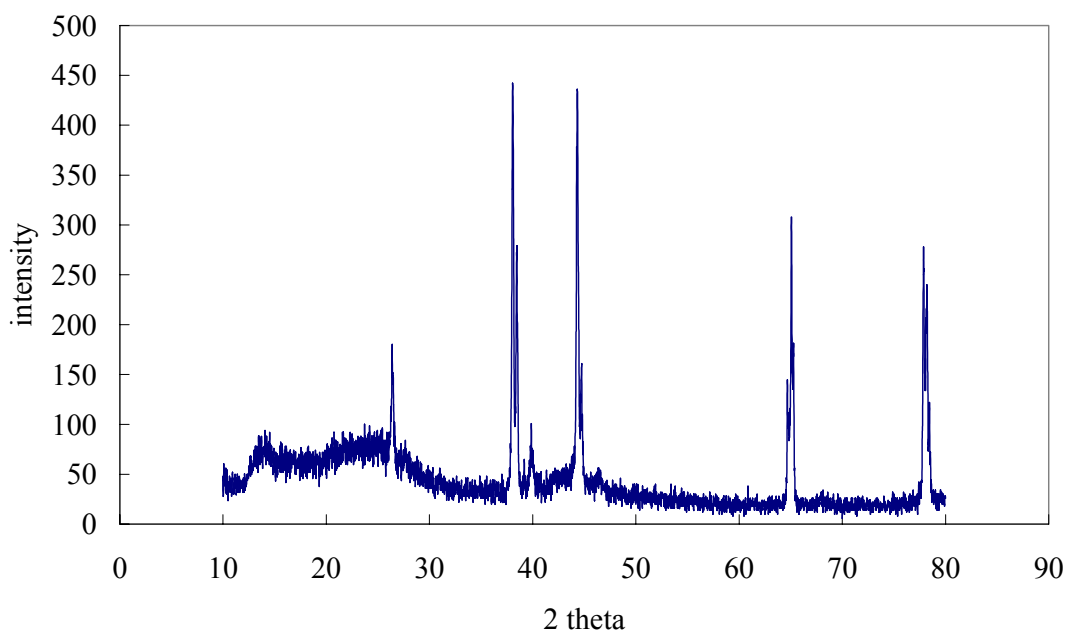


圖 4-38 0.5% Pd/C 觸媒之 XRD 分析圖譜

4-6 表面積與孔洞測定儀 (BET) 之分析

藉由 MICROMERITICS 的 ASAP 2020 表面積與孔洞分析儀精準的分析，可輕易分析出 Pd/C 觸媒表面狀態的情形。與工業用的 0.5% Pd/C 觸媒比較，如表 4-21。圖 4-39 及圖 4-41 為 5% Pd/C 觸媒吸脫附平衡曲線和孔徑分佈圖，而圖 4-40 及圖 4-42 為 0.5% Pd/C 觸媒吸脫附平衡曲線和孔徑分佈圖。

表 4-21 觸媒之比較

觸媒種類	比表面積 (m ² /g)	平均孔洞大小 (Å)
0.5% Pd/C 觸媒 (工業用)	1032	18.625~37.25
5% Pd/C 觸媒 (STREM)	905.8553	28.0339
0.5% Pd/C 觸媒 (自製)	893.5482	29.3003

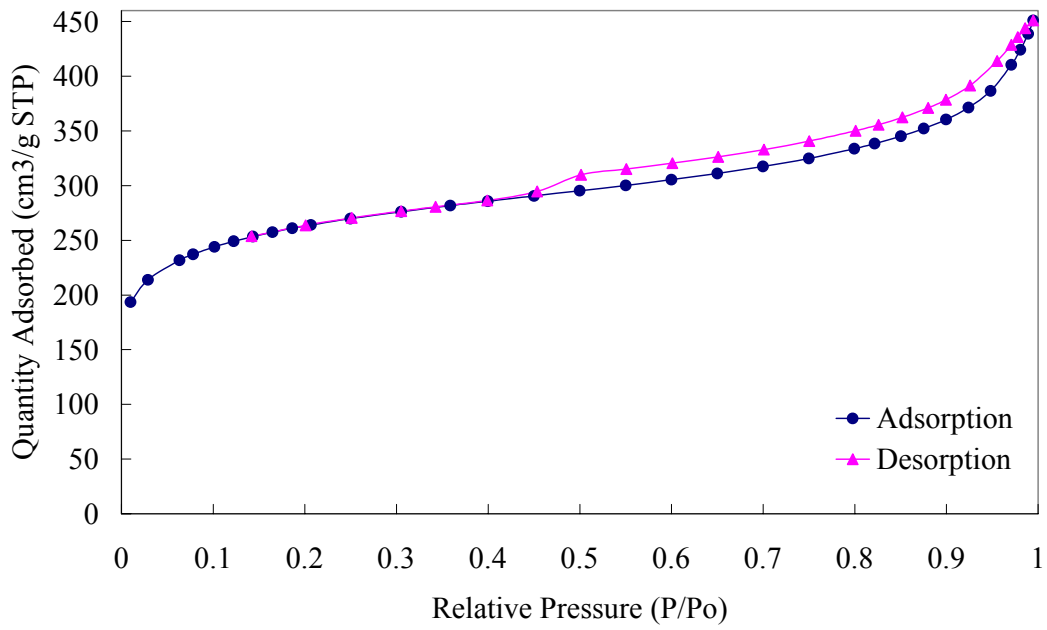


圖 4-39 5% Pd/C 觸媒之吸脫附平衡曲線

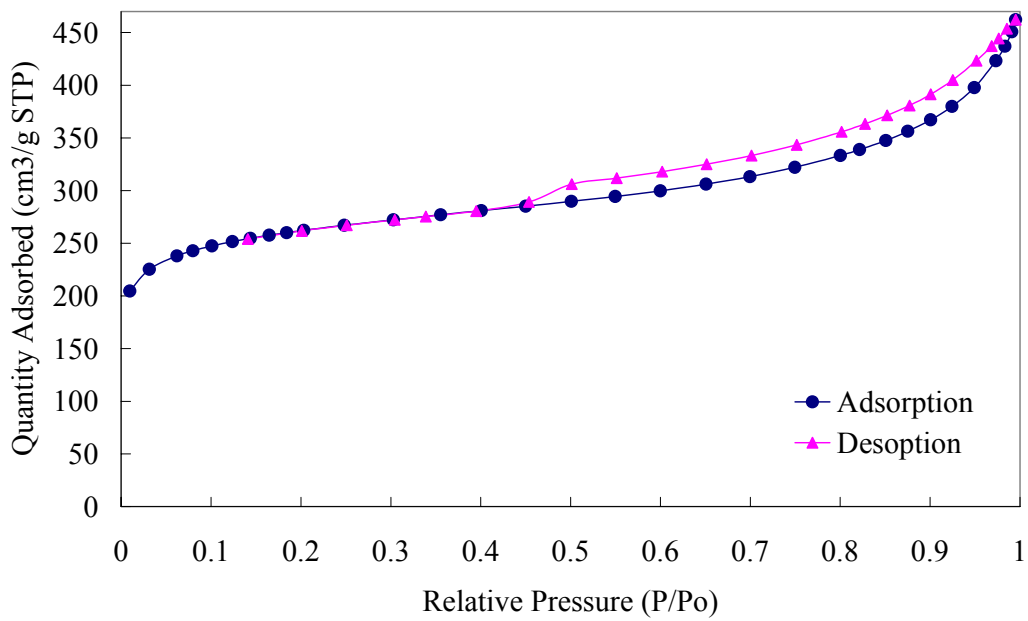


圖 4-40 0.5% Pd/C 觸媒之吸脫附平衡曲線

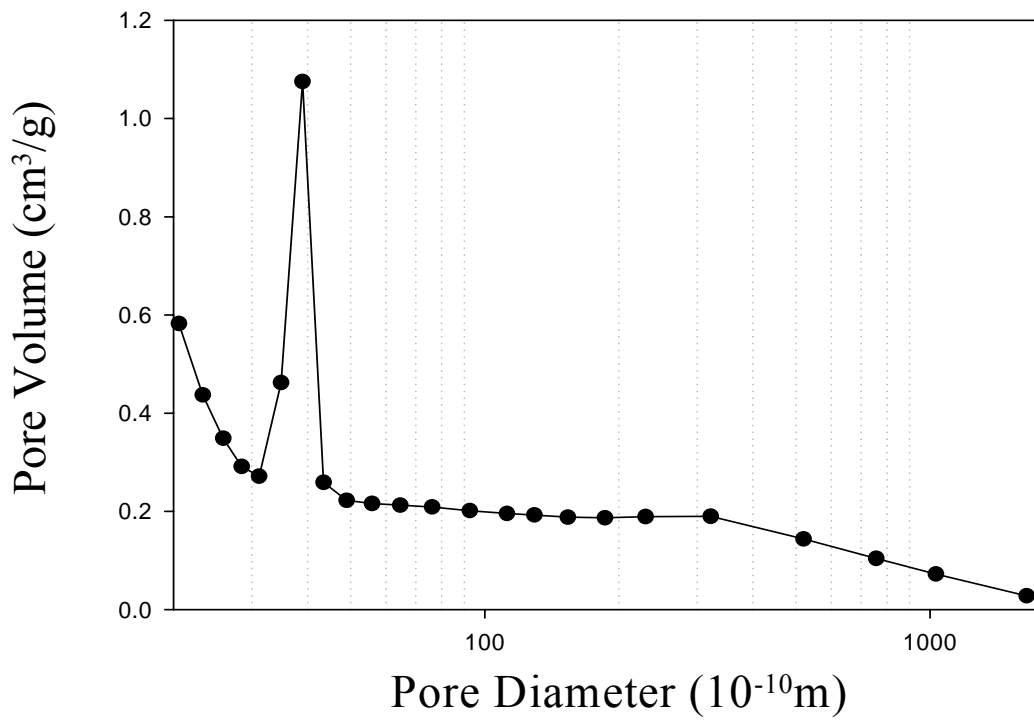


圖 4-41 5% Pd/C 觸媒之孔徑分佈圖

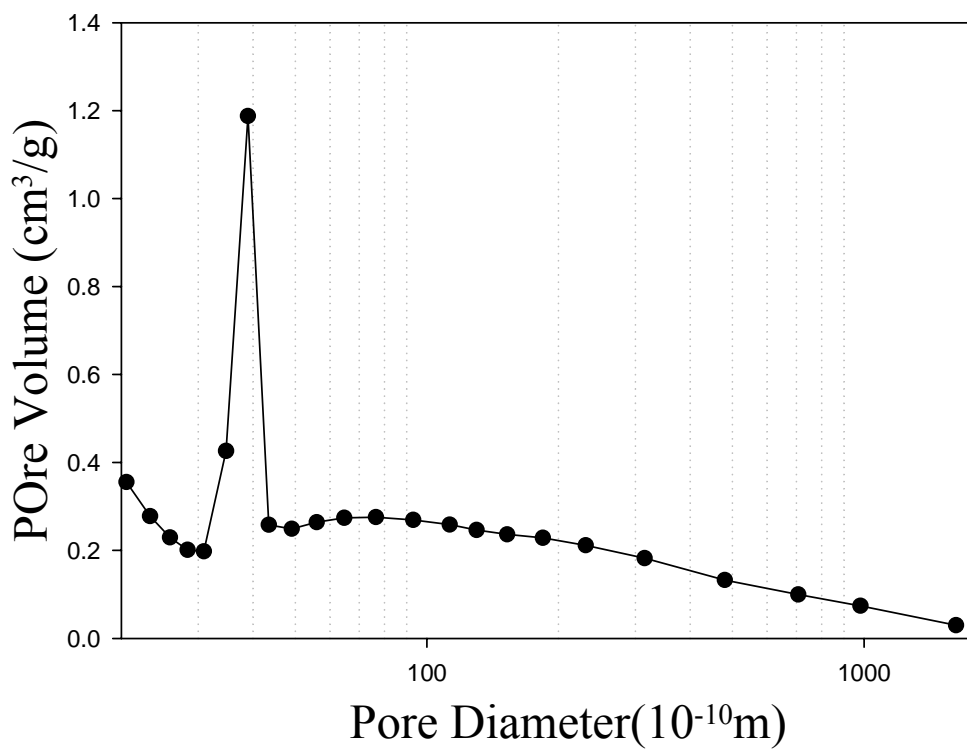


圖 4-42 0.5% Pd/C 觸媒之孔徑分佈圖

第五章 結論與建議

5-1 結論

5-1.1 時間的變因：

1. 隨著反應時間越長，在氫氣過量條件下，會有副產物 MCHCA 生成，影響 PT 產量，在反應時間 1 和 2 小時，有不錯的 PT 生成率。
2. 觸媒量的增加，在觸媒量 0.007 g (5% Pd/C)，有最佳的 PT 產量。

5-1.2 溫度的變因：

1. 4-CBA 氫化反應速率非常快，短時間內就能完成，大部分 PT 是在加熱過程中生成。
2. 270°C，反應 1 小時條件下，有最佳的 PT 生成率。

5-1.3 氫氣壓力的變因：

1. 不同反應時間，改變氫氣壓力可得到最佳 PT 產率。
2. 反應加熱時間和 1 小時，最佳壓力為 200 psi；反應 2 小時，則最佳壓力為 150 psi。

5-2 建議

4-CBA 氫化反應中，Pd/C 觸媒扮演最重要的角色。研究 Pd/C 催化劑的活性金屬 Pd 和載體活性碳的微觀狀態、形貌在使用前後的變化，是研究 Pd/C 失活和檢測 Pd/C 催化劑性能的一個重要方面。

由文獻^[41]可知當反應溫度 280°C 時，Pd 粒子很快的燒結，這是因為 Pd 金屬易結成一團和 Pd 粒子與活性碳作用力少。Pd 金屬燒結亦是工業上金屬觸媒失活衰退中最頻繁的起因。

目前工業用 Pd/C 觸媒使用壽命達 6~18 個月，由於其價格昂貴，單批充填量大，如何有效提高 Pd/C 觸媒氫化能並延長使用壽命，是值得再深入研究的^[7,43]。

對苯二甲酸加氫純化 Pd/C 催化劑現為國內外研究開發重點。Pd、Pt、Pd-Rh 和 Ru 等均可作為活性成份，載體為活性碳。國外目前研究非碳載體的開發，如以 TiO₂^[44,45]或以耐酸合金作為載體，取代活性碳製備催化劑。不過到目前為止，具有工業使用價值的還是 Pd/C 觸媒。

第六章 參考文獻

1. Keith, "Process for producing palladium on carbon catalysts", US: 3138560, ENGELHARD IND INC, 1964.
2. 第一銀行徵信室，石油化工原料製造業-純對苯二甲酸（PTA）製造業，一銀產經資訊第 438 期，90 年 9 月。
3. 環保署空保處，「某石化廠廢水處理場現勘輔導紀錄」，行政院環保署，民國 88 年 1 月。
4. N. Pernicone, M. Cerboni, G. Prelazzi, F. Pinna, G. Fagherazzi, *Catalysis Today*, 1998, 44: 129.
5. F. Menegazzo, T. Fantinel, M. Signoretto, F. Pinna, *Catalysis Communications*, 2007, 8: 876-879.
6. 馬志方，黃蘭萍，薛月霞，PTA 中 4-CBA、p-TOL 含量的測定。合成技術及應用，1998，13（4）：58-59。
7. Schroerer H. "Purification of crude terephthalic acid", US: 4892972, 1990.

8. Sugunan S, Thomas B. J., Chem. Eng. Data, 1993, 38: 520-521.
9. Apelblat A, Manzurola E. J. Chem. Thermodynamics, 1999, 31: 85-91.
10. Puskas et al. "Catalyst and process for purification of crude terephthalic acid" , US: 4791226, Amoco Corporation, 1988.
11. Imre Puskas, Glen Ellyn, David E James. "Palladium on carbon catalyst for purification of crude terephthalic acid" , US: 4415479, 1983.
12. Imre Puskas, Glen Ellyn, David E James. "Process for preparation of palladium on carbon catalyst used in the purification crude terephthalic acid" , US: 4421676, 1983.
13. Starz Karl Anton, Biberbach Peter, Ruth Karsten. "A noble metal containing supported catalyst and a process for its preparation" , EP: 1254712, 2002.
14. Malentacchi Marinella, Cavalli Luigi, Rubini Carlo. Hydrogenation catalyst. US: 6066589, 2000.
15. Cerefice Steven A, Puskas Imre. "Process for preparing palladium

- on carbon catalyst for purification of crude terephthalic acid” ,
US: 4476242, 1984.
16. Sheehan, R.J. Terephthalic Acid, Dimethyl Terephthalate, and Isophthalic Acid, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH: Germany, 2002.
 17. 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, 2005, 241: 33-38.
 18. Sung Hwa Jung, Anatoly V. Romanenko, Ki Hwa Lee, Youn-Seok Park, Ella M. Moroz, Vladimir A. Likhlov “Carbon-supported palladium-ruthenium catalyst for hydropurification of terephthalic acid” Applied Catalyst A: General, 2002, 225: 131-139.
 19. Satterfield C N. “Heterogeneous catalysis in industrial practice (Second ed.) ” , McGraw-Hill, New York, 1991, p. 201.
 20. Bertani V, Cavallotti C, Masi M, et al. “A theoretical analysis of the molecular events involved in hydrocarbons reactivity on palladium clusters” , Journal of molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 204-205: 771-778.

21. 陳祥，周立進，顧沛國，曾崇余，製備方法對鈀碳催化劑表面性質及其加氫性能影響，Journal of Nanjing University of Technology, 2005, 5: 93-96.
22. Carl D K, Daniel L B, Roselle P, et al. “Process for producing palladium on carbon “ Catalysts, US: 3138560, 1964.
23. Robert W D, John J R. Catalysts, US: 4256609, 1981.
24. HITACHI LTD, “Catalyst for hydrogenation, production thereof and terephthalic acid-refining process” , JP: 10202104, 1998.
25. HITACHI LTD, “Catalyst for hydrogenation and method of manufacturing same” , WO97 / 47384, 1997.
26. Puskas et al. “Process for preparation of palladium on carbon catalysts used in the purification of crude terephthalic acid” , US: 4421676, Standard Oil Company, 1988.
27. Puskas et al. “Palladium on carbon catalyst for purification of crude terephthalic acid” , US: 4415479, Standard Oil Company, 1983.

28. 舒德化學公司（義大利米蘭），氫化催化劑，CN: 1205244, 1999.
29. 三星綜合化學株式會社，催化劑組合物、其製備方法和純化對苯二甲酸的方法，CN: 1283521, 2001.
30. 三井石油化學工業株式會社，生產精製對苯二酸的方法，CN: 1058583, 1992.
31. Malentacchi et al. Hydrogenation catalysts, US: 6066589, SUEDE CHEMIE MT SRL (IT) , 2000.
32. COSMO SOGO KENKYUSHO KK, “Method for purifying crude aromatic dicarboxylic acid and catalyst to be used in purification” , JP: 2000037633, 2000.
33. HYOSUNG CORP, “Method for production of Pd/C hydrogenation catalyst and method for purifying terephthalic acid using the catalyst” , KR: 2005069180, 2005.
34. 徐英豪，前處理條件對 Pd/C 觸媒催化苯和取代基苯氫化反應之影響，2002。

35. 原著：司寇客，審議：林敬二 “儀器分析” 美亞書版股份有限公司第五版，1997 發行。
36. Antonello Viola, Giacomo Cao, “Rapid Direct Analysis of p-xylene Oxidation Products by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography” , Journal of Chromatography Science, 1996, 34: 27-33.
37. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol 3, VCH, Weinheim, 1508, 1997.
38. Romaneko A V N, Likholobov V A N, Timfeeva M N N, et al. “Catalytic composition, method for manufacturing thereof and method for the purification of terephthalic acid” , EP: 1205241, 1999.
39. R. L. Augustine, “Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist” , Marcel Dekker, New York, 1996, p. 405.
40. Heinz-Helmut Perkampus, “UV-VIS Atlas of Organic Compounds” , Weinheim, New York, 1992.

41. Chimet Spa, Catalysts Division, Via di Pesciola 74, 52040 Vicinaggio Arezzo, Italy.
42. Kirshnankutty N, Vannice M A. “The effect of pretreatment on Pd/C catalysis adsorption and absorption properties” , Journal of Catalysis, 1995, 155: 312-326.
43. IMRE P, WHEATON, STEVEN A C, et al. “Catalyst and process for purification of crude terephthalic acid” , US: 4791226, 1988.
44. BANKMANN M, BRAND R, FREUND A, et al. “Selective catalytic hydrogenation of aromatic aldehydes” , US: 5387726, 1998.
45. VANHEERTUM R, HAAS T, SAUER J, et al. “Method of producing alcohols by catalytic hydrogenation of aldehydes or ketones” , US: 6441255, 2002.