

五南出版

觸媒化學概論與應用

Essence of Heterogenous Catalysis and Applications

雷敏宏 吳紀聖 著

另有習題解答可提供



separation

Essence of Heterogenous
Catalysis and Applications

bonding

catalyst

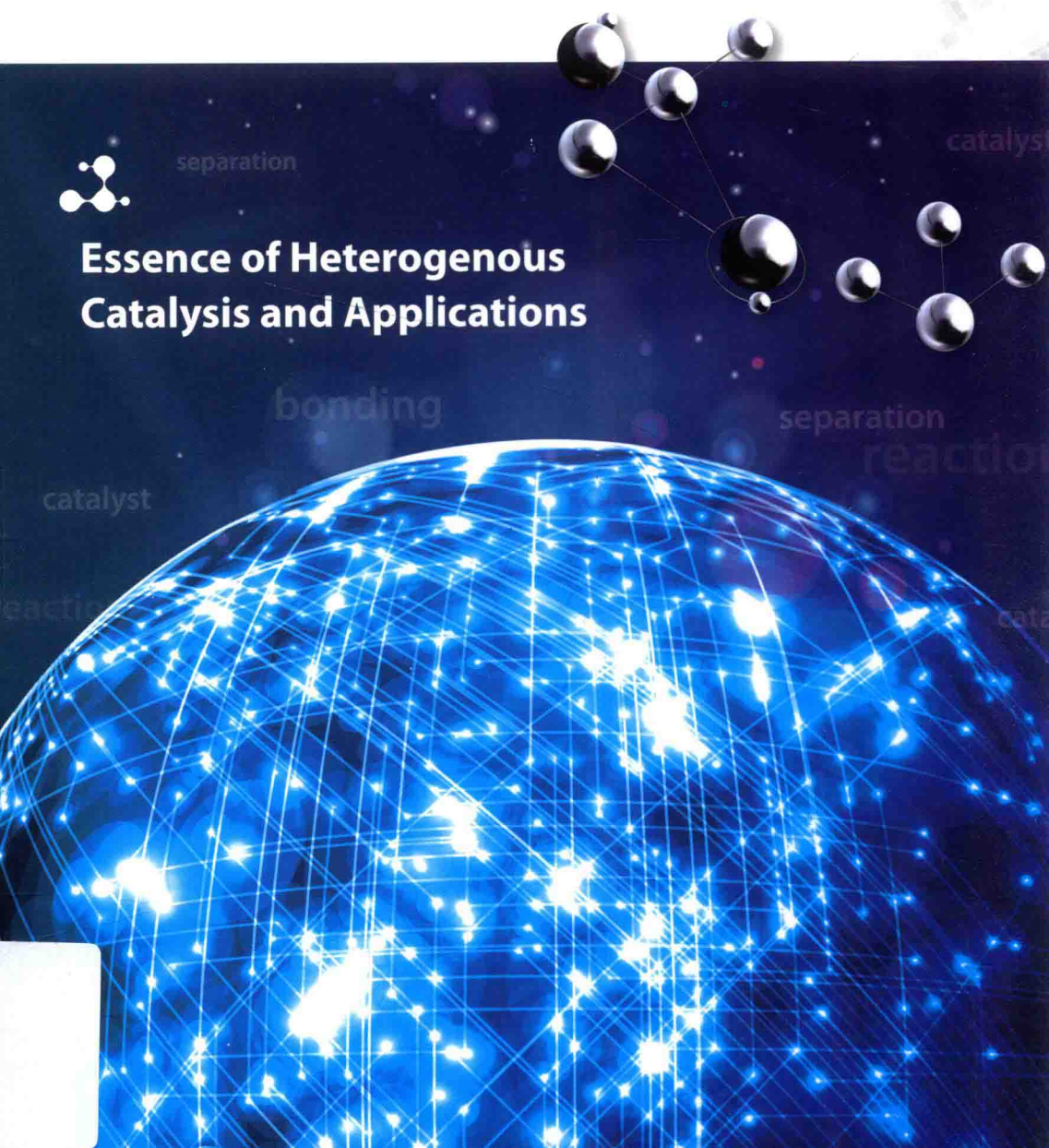
reactio

catalyst

separation

reaction

catal



五南出版

觸媒化學概論與應用

Essence of Heterogenous Catalysis and Applications

雷敏宏 吳紀聖 著

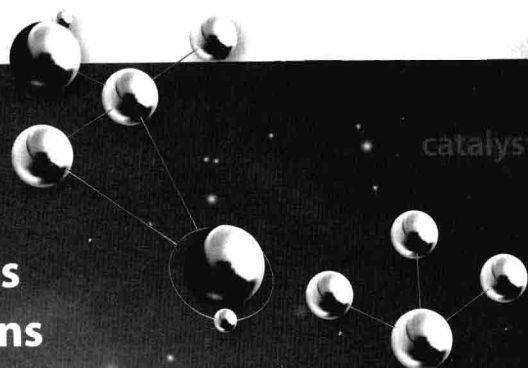


separation

Essence of Heterogenous
Catalysis and Applications

bonding

catalyst



catalyst

separation

reaction

cataly



國家圖書館出版品預行編目資料

觸媒化學概論與應用／雷敏宏、吳紀聖
著．——初版．——臺北市：五南，2014.02
面：公分．--

ISBN 978-957-11-7503-4（平裝）

1. 觸媒化學

468.8

103000718



5BH1

觸媒化學概論與應用

作 者 — 雷敏宏 吳紀聖

發 行 人 — 楊榮川

總 編 輯 — 王翠華

主 編 — 王正華

責任編輯 — 金明芬

封面設計 — 簡愷立

出 版 者 — 五南圖書出版股份有限公司

地 址：106 台北市大安區和平東路二段339號4樓

電 話：(02)2705-5066 傳 真：(02)2706-6100

網 址：<http://www.wunan.com.tw>

電子郵件：wunan@wunan.com.tw

劃撥帳號：01068953

戶 名：五南圖書出版股份有限公司

台中市駐區辦公室/台中市市區中山路6號

電 話：(04)2223-0891 傳 真：(04)2223-3549

高雄市駐區辦公室/高雄市新興區中山一路290號

電 話：(07)2358-702 傳 真：(07)2350-236

法律顧問 林勝安律師事務所 林勝安律師

出版日期 2014年2月初版一刷

定 價 新 臺 幣 420 元

序

觸媒或催化劑是什麼？從十九世紀就有許多先賢努力尋找答案，一直到二十世紀初才有接近現代科技的定義，在第一章有較深入的介紹，如果不想等到閱讀第一章，那麼，你可以想像觸媒就像媒人，來來回回遊說把雙方激情起來，帶進一個美麗的氣氛下，送作堆推進另一個新的境界。

人類在1940年代開始大量應用觸媒於化工業的產品製造，改變了材料工業的生產模式及品質控制，由於反應速度提高而副產品減少，連續式生產模式替代批式的生產模式，使得生產速度大幅提升。產品的品質趨於標準化，簡化下游產品的生產操作，改善人類的生活內涵及水準。在臺灣我們也看到觸媒的大量使用促進了臺灣材料工業的建立，經濟的蓬勃發展。觸媒在臺灣的使用起於臺灣中油公司汽油的精製（煤裂解反應）與臺灣肥料公司的氨合成，之後隨著1970年代的石化工業建設，觸媒成為石化產品生產製程的必需品。1970年代中期，在當時行政院國科會主委徐賢修博士的鼓勵下，臺灣的學界開始有系統的培養觸媒研發與人才，到1990年代的初期，學術界培養了不少的菁英到石化界及接棒學術界的教學與研發。但目前為止，學校所用的教科書不是來自國外就是翻譯的課本，一本由國人自編並介紹臺灣觸媒發展的課本，一直從缺，這促進本書作者撰寫本書的動機，一方面參閱國外的課本，一方面融入三十年來臺灣企業界在觸媒界的貢獻。作者盡量以淺近與口語式的文

字，擺脫傳統教科書刻板的官方語言，希望讓讀者能親近，並融入其生活與工作中。

本書由雷敏宏及吳紀聖兩位教授負責，雷教授負責第一、四、六、八、九、十一及十二章的一半，另一半由吳教授負責，兩人的個性、年齡及經歷各不同，因此在寫作風格也顯示差異，只能請讀者包涵。觸媒既然是在扮演媒人角色，因此希望本書也能把讀者引介到觸媒塔內，找到終生的樂趣及扮演你在這大觀園世界的角色。

著者之一（老雷）要感謝四十年來臺灣觸媒塔內，各位同好對我的包涵及大家無私相處的樂趣。也期待這四十年間被我騙進或引介到觸媒塔的學生們，找到你尋樂的天地。最後感謝老友，王奕凱教授提供他的大作，介紹觸媒在型狀選擇性的傑出工業實例（第一章），另外謝謝陳吟足教授幫我補充她在中央大學所開闢的硼化金屬觸媒森林，完成由1960年代布郎教授由普渡大學所栽種幼苗的成長（第四章）。也謝謝老雷最後一位博士學生，葉冠廷博士，耐心而仔細的校正及十年來在碧氫科技的共同奮鬥。最後感謝老婆大人，容忍我在無數的夜晚陪老鼠玩電腦。

目錄

第一章	緒論：觸媒的功能、定義與分類	1
1-1	觸媒定義的演化	1
1-2	觸媒的型態	6
1-3	歷史上觸媒的重要里程碑	8
1-4	面臨的挑戰與機會	14
	參考文獻	25
	習題	26
第二章	表面吸附現象	29
2-1	固體表面吸附的現象與催化原理	30
2-2	吸附程序	32
2-3	吸附的特性	35
2-4	等溫吸附模式	39
2-5	BET等溫吸附	41
2-6	化學吸附及應用	46
	參考文獻	56
	習題	57

第三章 | 催化反應動力 59

3-1 反應動力模式	61
3-2 混合反應物的效應	73
3-3 觸媒的失活與誘發期	74
3-4 補償效應	75
3-5 觸媒反應動力	77
參考文獻	79
習題	79

第四章 | 觸媒的製備 83

4-1 思想起：動手製備觸媒前，需要先想的幾個關鍵因素	83
4-2 觸媒的製備步驟	85
4-3 觸媒混合的基本方法	87
4-4 特殊製備法	96
4-5 常用觸媒載體	103
4-6 沸石觸媒的製備	106
4-7 奈米觸媒的製備（奈米顆粒）	107
4-8 觸媒晶體形狀的控制	108
參考文獻	109
習題	111

第五章 | 表徵特性檢測方法 113

5-1	表面分析的基本原理	113
5-2	紅外線光譜	117
5-3	紫外光－可見光譜	123
5-4	X光繞射圖譜	125
5-5	X光電子能譜儀	128
5-6	歐捷電子能譜	133
5-7	熱分析	134
	參考文獻	137
	習題	138

第六章 | 金屬觸媒與表徵觸媒結構 139

6-1	載體支撐的金屬觸媒	139
6-2	金屬觸媒的氫化反應與氫化觸媒	140
6-3	羥化反應	147
6-4	金屬晶粒的分散	148
6-5	金屬觸媒成分與載體的相互作用	149
6-6	雙金屬團簇或多金屬團簇	150
6-7	金屬活性與團簇構造對催化反應的敏感性	152
6-8	團簇晶粒的增大機制： 觸媒晶粒在觸媒表層的滑動、凝結與活性衰退	154
6-9	觸媒表層的積碳現象及積碳的構造種類	155

6-10 氫原子在觸媒表層的溢散	157
參考文獻	160
習題	160

第七章 | 固體酸性觸媒 161

7-1 石油化學工業主要的酸催化反應	161
7-2 固體酸	165
7-3 超強固體酸	177
7-4 分子篩	179
參考文獻	188
習題	188

第八章 | 工業上的觸媒應用 189

8-1 吸附性質的應用：分離及純化、偵測器	189
8-2 催化反應的應用	191
8-3 選擇性的氧化反應	191
8-4 芳香烴的烷基化反應：苯乙烯的合成	196
8-5 對苯二甲酸	198
8-6 苯的氫化反應：環己烷的合成	203
8-7 環己烷的氧化	204
8-8 氨的合成	206
8-9 醋酸的合成	207

8-10 煉油廠的煉製製程	213
參考文獻	217
習題	219

第九章 | 觸媒在環保的應用 221

9-1 觸媒在環保的應用	221
9-2 現階段觸媒在環保的主要角色	223
9-3 電廠排氣汙染的清理： SO_2 、 CO 、 NO_x 及微粒的 去除	225
9-4 有機揮發物的焚化	228
9-5 異相觸媒在水處理的應用	230
9-6 內燃機廢氣處理	232
參考文獻	241
習題	241

第十章 | 光觸媒 243

10-1 光催化的基本原理	243
10-2 光催化的反應時效	245
10-3 光觸媒材料	246
10-4 TiO_2 表面化學反應	251
10-5 光觸媒的應用	254
10-6 光觸媒在太陽光能收穫發展	255

參考文獻	264
習題	265

第十一章 | 觸媒在能源的發展與應用 267

11-1 觸媒在化石能源的轉換與應用	267
11-2 熱能	270
11-3 氫氣的能源角色	277
11-4 觸媒在氫能的轉換與應用	294
參考文獻	298
習題	299

第十二章 | 實驗室常用觸媒反應設備 301

12-1 常用的觸媒研究內容或事項	302
12-2 觸媒的準備	302
12-3 程溫脫附	304
12-4 流體輸送、氣體管線及安全設備	306
12-5 微分反應器概念	310
12-6 脈衝反應器	312
12-7 流體化床反應器	313
12-8 旋轉床反應器	318
習題	320

第一章 緒論：觸媒的功能、定義與分類

1-1 觸媒定義的演化

觸媒是什麼？就看你是在何時何地問這問題。芝加哥北部的西北大學博威兒教授（Prof. R. L. Burwell of Northwestern University）報導了一些早期的觸媒歷史。1814 年歐洲的克裘乎（Kirchoff）發表用稀酸水解澱粉為葡萄糖。英國的大衛韓富立爵士（Sir Humphrey David）與其姪子大衛愛得蒙（Edmund Davy）分別於 1817 年及 1820 年試驗以白金線及白金粉與空氣及煤氣的氧化反應，讓白金（觸媒）白熱，但離開煤氣又回復原狀可重複使用。1823 年德國人德伯賴納（F. Döbereiner）重複愛得蒙的實驗，更發現酒精與空氣也有同樣的效果，並產生醋酸，他進一步發明一種點火盒（tinder box），以一個小盒子讓稀硫酸與鋅反應所產生的氫氣進入白金絲與空氣反應產生「火焰」，作為引火的小工具替代打火石的點火功能，據說他賣了上萬個觸媒引火機，發了一點小財，這大概是最早的觸媒工藝產品。

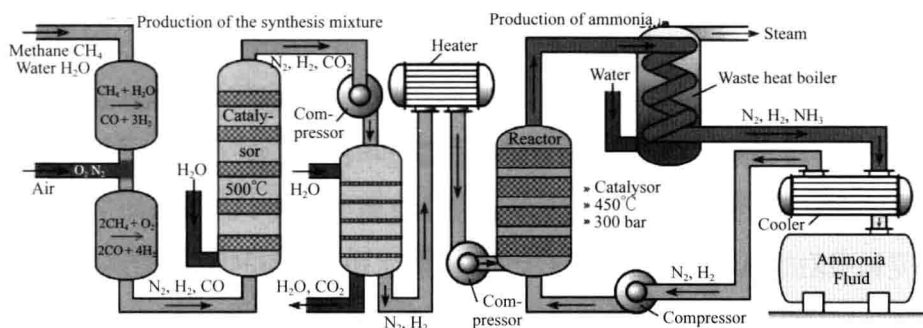


圖 1-1 1909 年代的哈伯 — 博熙的氨合成流程圖：現代催化工程的萌芽
回收率：8%，壓力：300 大氣壓，溫度：450℃，產能：80 gm/hr

十八世紀的人如何去解釋這些觸媒反應的功能則莫衷一是，形而上的解釋以至哲學觀點都有。德國人司德曼（Stomann）發表論文，主張觸媒是一種原子運動程序（注意：原子的運動程序，不談物質！）活躍於化合物內的分子，這程序是起源於另一種化合物釋放力量並導致形成另一種較穩定的化合物與能量。著名的德國物理化學家奧斯華（W. Ostwald）於 1909 年諾貝爾觸媒化學獎的演講提到「觸媒是一種外加物可提昇反應速度……但觸媒觀念的應用卻是科學上落伍的……」，奧斯華與其學生布勞爾（Brauer）開發利用白金觸媒以氧化氮氣為硝酸的奧斯華製程，以解決德國欠缺硝酸鹽的問題（為了製造火藥）。

化學吸附的重要性在十八世紀就被認識，雖然吸附的定義不清楚，但已經瞭解乾淨的金屬表面會與氣體，如氫氣，作用形成某種不穩定的氫化物，但可回復原狀，作用的量（被吸附或抓住的量）與壓力有關。符林立序（H. Freundlich）於 1894 年發表論文提出經驗公式： $\theta = kp^{1/n}$ ， θ 是與金屬作用的氣體部分的量， n 、 k 是與溫度有關的常數， P 是氣體的作用壓力，但這只是經驗公式沒有理論基礎。二十世紀初期美國西北大學的觸媒開山大師，伊巴帝夫（V. N. Ipatiff，俄國革命時的移民）在其沙拉油的氫化研究過程發現，「……假設觸媒作用的基本原理是觸媒與氣體（氫氣）形成某種臨時而快速的結合……」。1915 年通用電氣公司的表徵化學科學家郎謬爾博士（Irving Langmuir），大膽地提出簡化的現代化化學吸附理論基礎，他認為固體表面與氣體形成單層的吸附，而固體表面的吸附體是均勻一致的，被吸附的氣體各自獨立不相互干擾，因此先到與後到的氣體與固體的作用力是一樣的，並提出其處理公式： $\theta = KP/(1 + KP)$ ， θ 是被吸附的氣體與全部氣體的比值，而 K 、 P 分別是吸附平衡常數及氣體的吸附壓力。郎謬爾這理論的每一項假設，沒有一項完全正確，但大致正確可用並好用（請參考第二章表面吸附現象），自此之後，被英國牛

津大學的亨雪伍教授（Cyril. N. Hinshelwood）引用為觸媒反應動力學的理論基礎，稱為郎謬爾－亨雪伍的反應動力學機制（Langmuir-Hinshelwood Rintic modd）。根據這個反應機制，反應開始前，所有的反應物，在適當的觸媒表層先經物理與化學兩階段的吸附而活化，這化學吸附的活化體在觸媒表層相互反應形成化學吸附的生成物，一般狀況下這步驟也決定反應的速度，再經過化學而物理階段的脫附離開觸媒表層，而形成自由擴散的生成物分子體（請參考圖 1-1 及第三章催化反應動力）。（本書內的觸媒代表名詞，其定義如書內介紹，催化用為動詞說明以觸媒催化的反應。）

二十世紀初期，郎謬爾博士在推演其化學吸附學說時，觸媒的關鍵角色並沒有被解釋，這缺陷一直等到 1925 年，由任教於美國普林斯頓大學的英籍教授，修士泰勒爵士（Sir Hugh Taylor）發表觸媒表層特殊構造與能階的活性中心（active center）是負責化學吸附的主體，隨後 1931 年的論文進一步主張活性中心對吸附分子的活化功能與反應，他的活性中心學說成為現代觸媒學的主軸。值得讀者想一想的是，泰勒爵士一生任教於美國普林斯敦大學六十年，也參與二次大戰的技術工作，但一直保持其英國國籍，沒有人對他的忠誠提出質詢過，國籍與工作的忠誠似乎沒有必然的關係，除了較高的薪水，這是美國社會吸收世界級人才最有效的方法之一。

根據上述的說明，觸媒（catalyst）可定義為：觸媒是反應系統中一種少量的物質，其表層有一些特殊構造與能階的原子組織而形成的活性中心，對反應物進行高選擇性的化學吸附與活化，使反應物得以利用較低的活化以提昇反應的速度，並在觸媒表層進行選擇性的轉化反應轉為生成物，經過脫附離開觸媒表層而擴散到外界。

介紹了觸媒理論基礎的歷史演化，也許你覺得觸媒學是一門深奧的學問。其實人們在寒冬常用的白金懷爐（platinum body warmer）就是一件

不簡單但實用的觸媒暖身爐。把去漬油或精油灌入儲油處，棉花的毛細作用將精油往上送，揮發後透過塗有奈米白金細粉的耐燃纖維蕊與空氣進行氧化反應產生二氧化碳與水汽，並釋放氧化反應的熱能提供溫暖的感覺（請參考第十一章觸媒在能源的發展與應用與十二章實驗室常用觸媒反應設備）。不要小看這小不點的設備，其實這設備包含觸媒學的各種學問：①觸媒化學的應用設計（白金觸媒的分散度及表面積設計，油分子與氧原子在白金觸媒的吸附與兩者的活化，反應與熱能的釋放）；②反應器的設計（空氣的進料管道與面積，油料的儲存與釋放速度，油料與空氣的混合，熱能的釋放控制）；③反應工程應用（上述各種變數的量化及速度控制）等三種步驟。

1. 觸媒化學的應用設計：白金是貴重金屬，必須節省用量，因此做成奈米級細粒，來增加白金觸媒的表面積以增加接觸面；但是又擔心這些細粒被吹散遺失，因此把這些白金細粒沾在耐燃的纖維蕊上，進一步擴大白金的分布與接觸面積，也順便把白金細粉固定不會遺失掉。纖維蕊扮演觸媒載體，提供白金細粒的載體，除了上述分散性的擴增及觸媒的接觸面積與接著力的強化以免損失，並扮演反應熱的分散以避免觸媒的過熱。這些剛好就是製備觸媒的基本原理：奈米化的顆粒及觸媒顆粒分散沉積在穩定耐溫的載體上。

2. 反應器的設計：精油裡面棉花的毛細管壓力扮演輸送原料的泵浦作用，把原料從原料的儲存處輸送到火口的觸媒來反應，因此纖維蕊的用量與孔隙度可用來控制精油的耗用量及其燃燒速度與熱量的供應。懷爐外殼鑲空的空洞則讓空氣進入與觸媒反應，爲了控制溫度，燃燒不能太激烈，以免烤焦肚皮，觸媒的用量、精油的輸送量（纖維蕊的用量與孔隙度）與空氣對流的量（外殼鑲空的面積），都不能超越一定的安全量，不能隨便湊合在一起。

3. 反應工程應用：啟動時在觸媒的火口點火，是一種活化觸媒及原料的準備動作，不同的燃料有不同的起火點，觸媒可降低這燃燒所要的起火點，但還是要把所輸送的精油活化才能讓燃燒所要的氧化反應延續下去，才不至於被周圍的低溫材質冷卻而中斷反應。

有人簡單的說觸媒就像媒人，把雙方引到一種令人陶醉的情境，雙方情不自禁躍躍欲試，一拍即合。這裡的媒人依賴其廣大的接觸面把互不認識的雙方，經過多次來來回回的介紹，讓雙方都覺得不見一次面不能罷休，要見面就必須有氣氛，才能克服雙方的隔膜與矜持的距離。這正是觸媒在催化反應扮演的功能：透過物理與化學吸附把相關的反應物拉近並送作堆，來電反應後產生愛的結晶生成物，媒人功成身退領了紅包繼續下一對的媒合（催化，既要催眠的催也要催促的催），但不能參與「實質的反應」！

觸媒可把相關的反應物吸附到其表層，加以活化以進行特定的化學反應，而本身並不參與直接的反應，反應後這物質還是恢復其原狀繼續扮演同樣的功能。為了能有效吸附相關的反應物，這物質必須有廣大的面積才有良好的機會讓反應物被吸附到表層。一般的固體對分子的吸附（請參考第二章表面吸附現象）有兩大階段，第一階段稱為物理吸附，觸媒表層與反應物來來回回進行可逆式的欲擒故放，抓放的力量（鍵強度）不高，約只有 20~40 KJ/mol，分子間的接合力屬於凡得瓦式的接合（van der Waals force），這種吸附沒有強烈的選擇性，只是把相關的反應物帶近到短距離，以準備進入第二階段的化學吸附。在化學吸附這個階段，相關的反應物與觸媒表層結構必須是門當戶對，是有選擇性而不是隨便接合，接合的勁道強烈，類似於化學鍵，約在 80~200 KJ/mol，在這階段反應物受觸媒的物理吸附及化學吸附活化，把化學反應的活化能打折扣而輕易克服，形成新的化學鍵完成觸媒催化的化學反應。

觸媒在上述的過程依賴其廣大的接觸面積把反應物吸附到近距離（由物理吸附而化學吸附），並加以活化降低特定反應的活化能轉化為產品，不但讓化學反應的速度提昇，更確保經過選擇的化學反應產生所要的產物，不是亂七八糟的廢物（圖 1-2）。

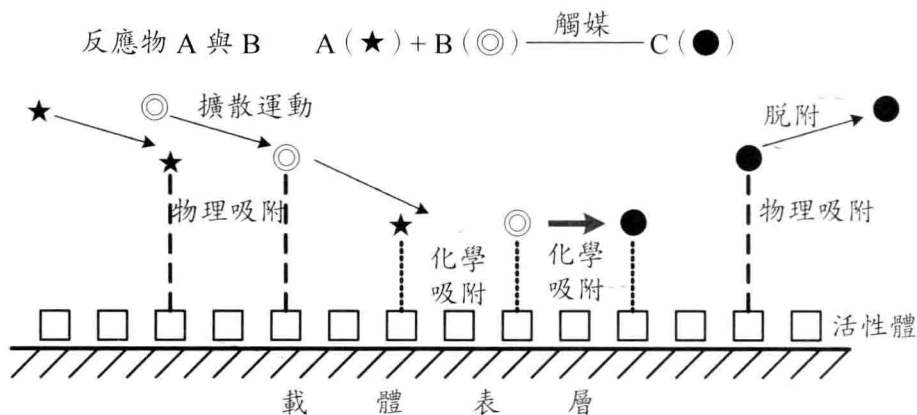


圖 1-2 郎謬爾－亨雪伍的反應機制模型（吸附的角色）

1-2 觸媒的型態

一般的觸媒分為異相與均相兩大類。

異相觸媒常用於油品煉製，是由少量具有化學吸附功能的活性體（Act, active components），如金屬或金屬氧化物，及一些促進劑（Pro, promoters）。分散在不具化學吸附或反應能力的載體（Supt, support）表層，來增加反應物與活性體的接觸機會，常以 Pro-Act/Supt 來表示組合成分。以芳香烴的重組反應觸媒為例，0.05%Re-0.1%Pt/ Al_2O_3 ，Re 金屬扮演促進劑（Pro）抑制烴烷鍵的斷裂，Pt 是主要的活性體（Act）， Al_2O_3 則為載體（Supt）分散貴重的 Pt 金屬觸媒。一般的載體具有多孔性的構造，