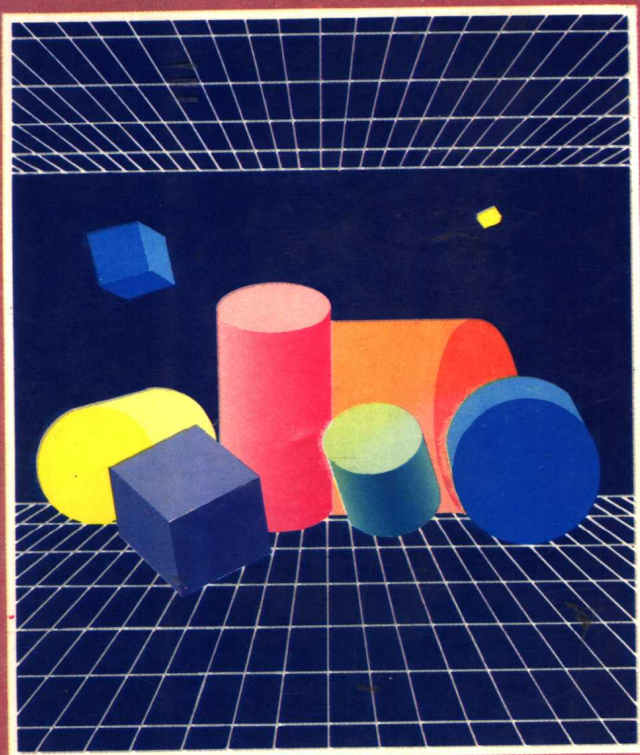


非均勻系催化原理與應用

李秉傑・邱宏明・王奕凱合譯



國立編譯館主編 世界學術著作

渤海堂文化公司印行

部編大學用書

非均勻系
催化原理與應用

國立編譯館主編

王奕凱
邱宏明合譯
李秉傑

渤海堂文化公司印行

中華民國七十七年二月初版

版 權
所 有



系 均 勻 非 催 化 原 理 與 應 用

全 一 冊

定價新台幣350元

著作權	：	國	立	編	譯	館
所有人	：					
著 者	：	王		奕		凱
		邱		宏		明
		李		秉		傑
發行人	：	高		本		釗
印刷及	：	渤海堂文化事業有限公司				
發行所	：					

臺北市羅斯福路一段20號8樓之1

登記證局版臺業字第3694號

郵政劃撥1094026-2帳戶

電話：3 9 2 8 5 1 6

序

近年來，由於利用固體觸媒的催化反應，被廣泛的應用在工業界各種不同的製程上，激發了對固體觸媒本身以及其相關之催化反應的研究。在這方面曾經提出重大研究貢獻的個人或研究群都受過一種以上的正規教育訓練：這些訓練涵蓋整個化學範疇（包括有機化學、無機化學、物理化學、化學動力學和界面化學）以及固態和表面物理、陶瓷學、物理冶金和化學反應工程等。

方進入此一領域的研究者，總覺得這是一行充滿着各式各樣的假說，實驗論據與理論推斷的浩瀚學問，同時在進一步研究後更發現上述的假說、實驗論據與理論推演，又相互糾纏甚至矛盾而混淆不清，使整個想法陷入一個大而且令人困惑的範疇中。從另一方面來看，在實際上，雖然人們常在週期表中，選擇一種或多種元素來組成固體觸媒，再利用該觸媒來增加反應速率與選擇性。但是由於對該觸媒的各種特性之鑑識非常困難，而導致對整個反應機構只能略知梗概。

因此，我們亟須對此一領域作一整體描述，進而瞭解其內涵，來提供一個初學者的起步方向。本書是為化學家、化學工程師、以及其他尋找此一全貌的人所作，尤其是那些已曾經致力於異相觸媒反應，而又對此領域極需全盤介紹的人。書名中之“實用(practice)”一詞，是為提醒讀者，本書之重點主要在於研究工業上大規模生產操作程序有關之觸媒和反應，同時亦將操作條件限制在較實際的壓力、溫度和反應接觸時間值之內，而進料反應物則可能為不純物，甚至混合物。截至目前為止，理論觀念已能極其成功的解釋一些小分子，例如氫、一氧化碳、氧和氮等在良好—鑑識(well-characterized)之觸媒表面的反應情況。在本書中，雖然未曾忽略理論的敘述，但只着眼

2 非均匀系催化原理與應用

於那些經歷時間考驗而又在現今實際工業中，仍舊扮演着重要角色者，或那些對於未來工業發展有價值者。因此若能將這些觀念，適當加以應用，並注意其應用之限制，則這些不同的實驗式，假說（hypothesis）和理論（theoris），可構成一有用的準則，進而能促進研究者有效的運用知識，過去的經驗和直覺。

本書將提供給讀者，各種有關固體觸媒在實驗室、試驗工廠和商業程序上的全盤實務介紹。對那些致力於化學反應工程的讀者而言，本書除了提供數學方面的討論外，還提供一些化學方面的參考。因此就觸媒反應而言，本書實為一有用之教科書或參考書。

通論性與入門性的文章的價值，常與文詞的長短成反比，因此本書在維持每一觀點完整性的原則下，將儘量精簡每一章節，以便本書在有限的篇幅內，能讓每一位讀者能重點獲致此一領域的全貌。附錄A列出了其他較詳細的相關文獻書籍，並依其性質予以註釋。但由於本書所著重之本質的不同，有關聚合反應、光催化作用以及電化學觸媒反應，太過於專門性而未予考慮列入。由經驗顯示，許多實用觸媒的實驗室研究，常因不適當的實驗步驟，導致不正確或失敗的結果，尤其是對可能發生的質傳或熱傳梯度效應的缺乏認識，極易造成這類現象，因此本書在第十一章，敘述了一些有關實驗設計和數據分析所需注意的事項，以提醒讀者。

附錄B提出許多問題，讀者們無論是學生或實際研究的科學家或工程師，均可對其本身之精通程度作一測試。大多數的問題都是根據實驗數據、或其他實際發生的情形所研擬。因此解題之道並不只限於教科書的範圍，更非任何一個章節的理論即可涵蓋。因此這些題目僅依本書的主體而予以大致分類，以便讀者。不過有些題目除了由觸媒的範疇去思考外，還得具有較廣泛的化學知識，方能獲得正確的答案。

。

任何一位作者，在完成其著述的過程中，都受過各種不同層面和方式的幫助，這些幫助往往很難適當地敘述和表達。這本書是我 15 年來，任教有關觸媒反應課堂筆記的副產物，其授課對象為大四或研究所一年級的化工系學生。近年來，這些教材經過修改與潤飾後，也作過為工業界開授密集課程的內容。學生及工業界的實務工作人員曾給我許多寶貴的批評與建議，這都是我所衷心感謝的。

在衆多幫助我完成此書，提供許多有價值的改進和指正中，我特別要感謝：小胡弗氏 (George. A. Huff, Jr.)，林氏 (William J. Linn)，朗威爾氏 (John P. Longwell)，瑪洛克氏 (William H. Hanogue)，西里歐氏 (Michael A. Serio)，辛費爾特氏 (John H. Sinfelt)，弗克氏 (Preetinter S. Virk)，韋氏 (James Wei) 和威赫氏 (James F. Weiher)。我同時要感謝亞伯奈希先生 (Craig Abernethy)，細心的為我的草稿打字。最後我還要特別感謝我的妻子，安 (Anne)，對我所作的各種幫助和照顧。

11/14/09/16

譯 序

翻譯是一項吃力的工作，逐字翻譯才不失原著意念，但却拗口而難懂，依義而譯雖較為流暢自然，但又恐涵蓋過多譯者的看法，而失去了原著的精神，因此譯者在翻譯本書過程中，注入極大的心力，使本書順暢易讀，並仔細斟酌文句，避免喪失原著之內涵。雖然如此，文中仍不免有疏漏之處，尚祈讀者能不吝賜教，給予指正。

本書作者 Dr. Satterfield 為麻省理工學院化學工程系教授，本書為其 15 年教學經驗之心血結晶。觸媒與催化反應所牽涉到的學門甚廣，原作者以化學觀點為主，配合物理及化學工程的觀點，將理論與實用貫穿一體，完整的敘述了本領域的大輪廓。

本書全文計分十一章，第一章先引導不熟悉觸媒領域的讀者，了解一些基本概念和特定的名詞；接著第二章和第三章則針對異相（不勻系）觸媒所發生的吸附作用和重力力學加以敘述，使讀者能對異相觸媒反應有學理上的基礎。第四章討論了製配觸媒的一般方法。第五章則告訴讀者如何鑑識觸媒，以了解觸媒在反應中所扮演的角色。第六和第七章敘述了固體觸媒所概分的二大類—擔體金屬觸媒和酸性觸媒。第八、第九和第十章，分別討論目前石化工業常用的一些製程，以期讀者能將第一至第七章所學，與實際相關聯，建立讀者整體考慮和應用的能力。第十一章是從事觸媒實驗工作者，所不可不了解的一些有關實驗設計和數據分析所必需注意的事項，並教導讀者避免誤解實驗現象的一些準則。

縱觀本書內容，可謂極具一般性和整體性，無論對初學者及有相當經驗的研究工作者，都能提供完整而實用的觀念，譯者有幸將本書介紹給國內衆多讀者，希望能引起更廣泛和更深層的討論與研究。本

書翻譯期間蒙艾青蘭小姐和胡家仁小姐幫忙謄稿和校對，在此特別致謝。

譯者 李秉傑 謹序工研院工業材料研究所

非均勻系催化原理與應用

序	1
第 一 章 緒論與基本觀念	1
1.1 緒 論	1
1.2 工業上所使用的異相（不勻系）觸媒	6
1.3 名詞定義	7
1.3.1 觸媒	7
1.3.2 觸媒的活性	11
1.3.3 觸媒的選擇性	11
1.3.4 負觸媒	13
1.3.5 異均相觸媒作用	14
1.3.6 活性位置	15
1.3.7 轉化數	17
1.3.8 官能	17
1.3.9 觸媒的命名和觸媒結構	18
1.3.10 觸媒的衰退	19
1.4 熱力學和能量學	21
1.4.1 反應途徑	24
1.5 觸媒的分類和選擇	27
1.6 同相（均勻系）觸媒	32
第 二 章 吸 附	37
2.1 吸附特質與鑑定	38
2.1.1 熱效應	39

2 非均匀系催化原理與應用

2.1.2	吸附速率	40
2.1.3	溫度對吸附量的影響	41
2.1.4	吸附程度	43
2.1.5	可逆性	43
2.1.6	特定性	44
2.2	物理吸附等溫綫	45
2.3	吸附熱	50
2.4	吸附等溫綫的模式	52
2.4.1	蘭格米奧 (Langmuir) 吸附等溫綫	53
2.4.2	富蘭得立其 (Freundlich) 吸附等溫綫	55
2.4.3	談京 (Temkin) 吸附等溫綫	56
2.5	化學吸附	57

第三章 催化反應速率與動力學模式

63

3.1	緒論	63
3.2	速率試驗式	65
3.3	正式的動力學模式	67
3.3.1	蘭格米奧—辛薛伍德 (Langmuir-Hinshelwood) 模式	69
3.3.2	表觀活化能	76
3.3.3	昇溫過程中的最高反應速率	79
3.3.4	萊迪奧 (Rideal) 模式	80
3.3.5	吸附控制反應	82
3.3.6	二個步驟的動力學模式	83
3.4	動力學模式的應用和限制	85
3.5	混合之反應物	94

3.6	毒化和誘導期	98
3.7	補償作用	99
3.7.1	假的補償作用	101
第 四 章	觸媒的配製和大量生產	107
4.1	觸媒製造的一般方法	110
4.2	沈澱法	113
4.2.1	沈澱	113
4.2.2	成型	115
4.2.3	煅燒	119
4.2.4	還原成金屬態	123
4.3	含浸法	129
4.3.1	觸媒顆粒內的含浸分佈	130
4.4	特殊的製備方法	132
4.4.1	塊狀金屬觸媒	133
4.4.2	熱熔解觸媒	134
4.4.3	瀝取法	134
4.5	觸媒之擔體	136
4.5.1	氧化鋁	138
4.5.2	矽石(氧化矽)	146
4.5.3	活性碳	148
4.5.4	其他擔體	149
4.6	助觸媒	151
4.6.1	物理組織助觸媒	153
4.6.2	化學結構助觸媒	154

第 五 章 觸媒的物理特性及其測試方法	159
5.1 觸媒表面積的測定	160
5.1.1 物理吸附等溫綫	161
5.1.2 布蘭奈爾—艾曼—泰勒法 (BET)	163
5.1.3 利用選擇性化學吸附量度特定表面積	168
5.2 觸媒孔隙體積	171
5.3 孔徑大小分佈	173
5.3.1 氮吸附	174
5.3.2 水銀滲透法	181
5.3.3 孔徑分佈的測量實例	183
5.4 機械性質	187
5.4.1 碎裂性質測試	187
5.4.2 粒徑分佈	189
5.5 利用儀器測定觸媒之物理特性	190
5.5.1 顯微術	190
5.5.2 化學分析電子光譜儀 (ESCA)	195
5.5.3 歐傑電子光譜儀 (AES)	196
5.5.4 電子顯微探測術	197
5.5.5 X—射綫繞射結晶分析儀	201
5.5.6 卡熱計	201
5.5.7 比重法	202
第 六 章 負載於擔體上的金屬型觸媒	207
6.1 金屬的活性	208
6.2 金屬之分散度 (表面金屬百分比)	209

6.3 合金型觸媒	212
6.3.1 觸媒表面組成	212
6.3.2 合金型觸媒上的反應	215
6.3.3 反應所需活性位置數目(幾何效應)	216
6.4 金屬在觸媒上之燒結現象與移動性	219
6.5 積碳的形成	228
6.6 金屬觸媒之毒化	231
6.7 氫化反應	234
6.7.1 食用油	235
6.7.2 炔烴之選擇性氫化反應	237
6.7.3 環己烷	238
6.8 硫化觸媒	240
 第 七 章 酸性觸媒與沸石觸媒	 247
7.1 酸性之來源	247
7.2 酸強度	251
7.3 酸數量	252
7.4 典型固體觸媒之酸性質	254
7.5 酸度和催化活性之關係	261
7.6 觸媒裂解之反應機構	265
7.7 沸石	268
7.7.1 孔洞結構	270
7.7.2 合 成	273
7.7.3 有效孔洞大小	274
7.7.4 沸石內之擴散	275
7.7.5 具形狀選擇性之催化作用	279

6 非均勻系催化原理與應用

7.7.6 利用沸石進行之觸媒裂解反應.....	282
7.7.7 沸石觸媒之有關文獻.....	286
7.8 其他固體酸.....	287

第八章 觸媒氧化反應..... 295

8.1 氧化還原機構.....	298
8.2 丙烯之氧化反應和氨氧化反應.....	306
8.2.1 丙烯氨.....	306
8.2.2 丙烯醛與丙烯酸.....	312
8.2.3 其他的加氨氧化反應.....	314
8.3 乙烯轉化成環氧乙烷.....	314
8.4 甲醇轉化成甲醛.....	319
8.4.1 甲醇極多量系統（銀觸媒）.....	320
8.4.2 甲醇極少量系統（鉬酸鐵觸媒）.....	322
8.5 由加氧脫氫生產丁二烯.....	324
8.6 苯二甲酸酐與順丁烯二酚.....	326
8.6.1 芳香族之氧化反應.....	327
8.6.2 烷類和烯類之氧化反應.....	331
8.7 乙烯基醋酸.....	332
8.8 加氧氯化反應.....	334
8.9 硫酸.....	337
8.10 氨氧化反應.....	344
8.11 氰化氫之合成.....	354
8.12 汽車引擎排放物之控制.....	358
8.12.1 移去NO _x 的觸媒.....	364
8.13 觸媒燃燒反應.....	365

8.14 文 獻	368
第 九 章 石油和碳氫化合物的煉製程序	379
9.1 石油之組成	380
9.2 分 餾	384
9.3 汽 油	386
9.4 觸媒裂解反應	393
9.5 觸媒重組程序	399
9.6 異構化反應	413
9.6.1 烷烴異構化反應	413
9.6.2 二甲苯異構化反應	415
9.7 加氫裂解反應	416
9.8 加氫脫硫反應	419
9.9 加氫脫氮反應	428
9.10 加氫處理	431
9.11 脫氫反應	433
9.11.1 由丁烷與丁烯製造二丁烯	434
9.11.2 由乙基苯製造苯乙烯	438
9.12 加氫脫烷反應	439
9.13 利用燃燒使積碳觸媒再生	441
9.13.1 真實動力學：積碳之本質	443
9.13.2 碳氫化反應之動力學	444
9.13.3 毒 化	448
第 十 章 合成氫和相關的程序	455
10.1 蒸氣重組	457

8 非均勻系催化原理與應用

10.1.1 碳的形成和反應.....	457
10.1.2 蒸氣重組的應用.....	460
10.1.3 重組觸媒.....	463
10.1.4 重組程序.....	467
10.2 費雪—缺卜夕 (Fischer-Tropsch) 合成法.....	469
10.3 水—氣轉移反應.....	472
10.3.1 高溫轉移觸媒.....	473
10.3.2 低溫轉移觸媒.....	475
10.4 甲醇的合成.....	477
10.4.1 高壓程序.....	478
10.4.2 低壓程序.....	481
10.4.3 動力學.....	482
10.5 氨的合成.....	484
10.5.1 反應器.....	488
10.5.2 動力學.....	489
10.6 甲烷化反應.....	494
10.6.1 速率式.....	495

第十一章 實驗方法..... 503

11.1 商業化反應器.....	505
11.1.1 絕熱反應器.....	505
11.1.2 裝置熱交換器的多管式反應器.....	508
11.1.3 流體化床反應器.....	509
11.1.4 槳式反應器.....	510
11.1.5 接觸時間.....	510
11.2 反應區域.....	511

11.2.1 實驗方法.....	516
11.3 理論的準則.....	526
11.3.1 粒子內.....	527
11.3.2 相間輸送.....	530
11.3.3 反應器內的梯度.....	530
11.3.4 軸向分散.....	532
11.4 有效擴散係數.....	533
11.4.1 體擴散.....	534
11.4.2 多孔性觸媒的體擴散.....	534
11.4.3 紐森 (Kund Sen) 擴散	536
11.4.4 過渡區域.....	538
11.4.5 建議性的程序.....	547
11.5 多孔性觸媒的熱傳導係數.....	548
11.6 體質傳.....	553
11.6.1 熱傳遞.....	556
11.6.2 固體和流體間的溫差.....	557
11.7 準則應用的例子.....	558
11.8 實驗用的實驗室反應器.....	564
11.8.1 篩選式實驗室反應器.....	564
11.8.2 觸媒最佳化反應器.....	566
11.8.3 原型反應器.....	567
11.8.4 無梯度反應器.....	569
11.9 反應器的模式——一個例子.....	573
附 錄.....	587