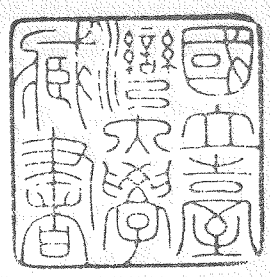
中國石油股份有限公司

六十八年度研究發展專題

國立台灣大學圖書館
2663731
632845901

國內自製觸媒能力之探討

設定生產目標及建廠步驟



曹君曼・席蔭生
石人珪・吳嘉榮

報告初稿

經　濟　部　印

中華民國六十八年八月

2663731

編號01		
經濟部68年度研究報告提要表		
02 目標	發掘化工潛在能力促使國產觸媒早日實現	
03 依據	本公司研究發展計畫	
04 本案沿革	自行研究	
05 資料來源	國內外有關文獻及工廠訪問	
06 研究單位及人員	研究單位	工作人員
	本公司廠務處及企劃處	曹君曼 席蔭生 石人珪 吳嘉榮
07 經費	中國石油股份有限公司研究發展經費	
08 期間	自六十七年七月一日至六十八年六月卅日	
09 建議要點	一、興建每天生產五噸之F·C·C觸媒工廠（F·C·C－流體化觸媒裂解） 二、若不計土地，需投資新台幣壹仟五佰萬元，數目雖不大，但以公民營合作為宜，取其企業化精神，而產品易為國營廠採納應用。 三、中油、中化、中台、台肥等公司若將廢觸媒作為投資之一部份，其所含之鈷、鉬、鎳即值數百萬元，不僅提供原料、工作目標（回收貴金屬），且建立相互業務關係，扶殖國產觸媒工業。	

填表日期：68年7月31日
填表人：曹君曼

目　　錄

緒說　1
摘要　1
一、我國化學工業所引進的觸媒　2
　－在煉油工業與石化工業應用的情況－
二、催化作用的衰退、再生與操作過程中觸媒的消耗與補充　12
三、我國所用的觸媒分類與統計　15
四、製造方法的認識　20
五、主要觸媒的來源、背景與個別簡介　33
六、我們的目標：FCC 觸媒　40
　1.三類產品的出現與市場占有率
　2.完全合成法，在文選中所透露的資料
　3.分子篩的製造與合成鋁氧—矽氧鬧質的摻配
　4.白土改質進而發明高嶺土的脫胎換骨
七、小型工廠的設備、佈置、與經濟效益　51
八、國內潛能之檢討與我們的建議　55

附件：
一、觸媒開發之方向與原料，1967 年時日本專家的看法　62
二、觸媒工業在日本，1970 年時的情況　79
三、1976 年圍繞在日本石油化學工業觸媒之各種問題　85
四、固體觸媒之劣化與觸媒壽命　92
五、硫磺回收用觸媒之劣化原因　99
六、貴金屬廢觸媒之回收　106
七、白金族金屬之精製　110
八、電子分光與觸媒作用　120

緒說：近十餘年來我國石油煉製及石油化學工業有了驚人的進步，上中下游各重要生產計畫均相繼完成，主要石油化學產品，已能自給自足，並大量外銷，形成我國經濟成長重要力量之一，今（68）年受第二次能源危機的衝擊，我國石化工業却影響不大，外銷方面依舊能與日韓諸國競爭，這是我國工業界的偉大成就，惟在石油煉製及石化工業的製造程序中負有重大任務的觸媒，尚須依賴國外進口，每年支出外滙在千萬美元以上。

然而，我們研究發展觸媒的目的不僅是節省這筆外滙，最重要的乃在發展觸媒工業對我國化工技術的生根與成長是必要的，我們需要經濟獨立，我們不能以購買外國技術為滿足，過去十年來我們仍然依賴進口外國製造技術來推動石化工業，反觀石化工業，製造程序之進步，主要來自觸媒的創新與改進，因此如果想在石化工業界爭取獨立的地位，觸媒工業的建立為不可缺少的一環。

投資計畫，研究個案，或實驗工作，曾聞因策劃之初未做好文獻搜索，蒐集充份之基本資料，當中途發生意料以外的困難時，往往就此停滯，強者努力克服，雖然事倍功半，可慶終克有成績之際，竟發現別人早已捷足先登，徒然費時費力多走了許多不必要的繞道岐路，值今石化工業起飛猛進，科技器材力求自足自立聲中，筆者等選擇了這個題目，想以近水樓台之利，常閱觸媒之事，多多做好調查分析工作，以供化工界有心創業者參考。唯一年匆促，筆者等雖欲多抽出時間而不可常得，衆多書誌文獻無法一一細看，更難縷析比較以求完全消化，故見解及領悟至於粗淺，離融會貫通全盤清楚之理想相去甚遠，唯此番耕耘整理分析工作自信對我國觸媒工業情況已繪出一鳥瞰地圖，並標示出若干路徑、標的和入山指引。

為瞭解我國觸媒使用情形曾作了很多次的實地調查訪問工作，這些成為研究分析的重要資料，我們的工作內容包括：

1. 統計分析國內外觸媒工業資料
2. 由統計分析結果、選出目前我國可發展之觸媒
3. 對上述選出之觸媒作製造可行性研究
4. 建議發展我國觸媒工業之途徑

至於文獻搜查工作，先從化學文摘十年索引 C.A .Decennial Index 1947-1956 查起，以至最近的集合索引 Collective Index 1972-1976,但收獲不多，日文方面查了 1968 年以來的日本化學總覽，和科學技術文獻速報，按卷每期摘錄，收獲雖多却極費時，所幸高雄煉油總廠圖書室有 Engineering Index 自 1951 開始，翻到 Catalysis 接着是 Catalyst 以止于 Cathod ray ，整頁影印後（見附件 Microfiche ）逐條剪開貼成卡片，從 1977 年整理，倒退至 1971 年已有 855 條，甚為可觀，且意外地發現若干鐵幕國家發表的文獻，即使取到雜誌或影本，原文亦不認識的，在 INTERNATIONAL CHEMICAL ENGINEERING 譯成英文刊印的竟有多篇，又俞培新兄推薦美國 EDITEC ELECIRIC LIBRARY 從電腦資料庫搜尋服務，乃去信聯絡，並委託服務，一次一題收費 500 美元，八月七日收到報告已分門別類，計有標題 139，大多為專利文獻，將與人工搜查的效果作一比較，附記以供參考並希望能引起各位注意設法利用。

第一章　我國化學工業所引進的觸媒

1-1　筆者曾去見金開英先生問能否見告我國化工界首先應用的觸媒和工業，出乎意料之外的回答竟是NO.金先生說的是，氧化氮NO 氣體是觸媒，試想酸碱是化工業之母，當初鉛室法製造硫酸使SO_2變為硫酸的豈不是它。（註一）.製酸的技術從國外引入，但觸媒已經自造，原料是硝石加酸分解後就可得到，因NO,NO_2有損耗需要不斷補充，後來改用氨與空氣經過紅熱的白金網而產生，白金網可說是首先從國外引進的觸媒，它將氨轉變為氧化氮，再製成硝酸（註二）及硝酸塩，永利製碱公司、南京浦口廠那組白金網在對日抗戰時，撤退不及，沉於長江水底而被日人打撈竊去，勝利後才交涉取回。

1-2　36 年筆者進入本公司高雄煉油廠，初見日海軍第六燃料廠未完成的接觸分解工場龐大的反應塔，至感驚異，試驗室內有二台觸媒造粒機，和不少桶觸媒，像蠟筆粗細粉筆頭長短的白土粒，據說原想用來裂解樟腦油、檜木油、香茅油等以製造航空汽油，開本省製造觸媒的先河，惜無成就，及至民44 年第一座媒組工場落成試車，第二批從美國購入的觸媒—太西洋鉑金觸媒才開啓了中油公司的應用觸媒現代煉製技術（註四），接着45 年完成了T.C.C工場，每分鐘8噸的觸媒珠被熱空氣吹到250呎的架頂分氣槽，然後瀉入反應塔如雨點般落下，與油料蒸氣及噴霧接觸，反應產生汽油，觸媒表面亦因此而積碳失去部份活性，需要再生，觸媒出反應器，以水蒸氣吹除附着的油份，然後落進再生窯，遇到空氣，高溫燒去積碳，再掉入上升空氣流，流氣舉至架頂而循環使用，觸媒不停地流動磨擦，表層變成細粉分離而有損耗，每天要補充半噸，數量不小，但尚不夠經濟條件以設廠自造，因此自製TCC觸媒雖已引起金屬研究中心，及聯工所的研究興趣，祇是實驗室內試製未曾積極測試各項工業上的性能。48 年7月建成烷化工場生產航空汽油，以硫酸為觸媒每天耗費5噸左右，完全由高廠自給且有多餘，原來在47年底即已完成硫磺工場，從煉油氣中汲出硫化氫，再取⅓燃燒成SO_2，SO_2與H_2S通過觸媒生成硫磺，48 年3月又完成硫酸工場，以接觸法將SO_2與空氣通過氧化釩觸媒轉化成SO_3再吸收而成硫酸，硫酸原遞屬酸碱工業，在烷化工場則用作觸媒，故高廠又為本省大規模自製液體觸媒實際應用之首廠（註五）。

50 年初加氫脫硫工場落成試爐，啓用美國友寧石油公司的鈷鉬觸媒（哈蕭公司製造）此後新工場絡續增添，至57 年石化工業原料的第一座輕油裂解工場落成，61 年DMT工場開工又加入了許多特殊的觸媒，據64 年郭松雄君統計已有四十四種，

1-3　因媒裂工場產生的煉油氣，高廠自用有餘，乃以長途氣管輸至高雄硫酸銨廠，經過水蒸氣重組，CO 轉化純淨等觸媒反應製成純氫後與氮合成氨，生產硫酸銨肥料，其後又利用重油的部份氧化法製氫來增產。52 年慕華公司利用本公司生產的天然氣，年產氨十六萬噸，並製成尿素十萬噸。長春公司亦利用天然氣製造甲醇和甲醛以上製造程序均需應用多種觸媒陸續自國外引進。

1-4　塑膠工業在本省初以酚與甲醛製造電木和合板膠着劑，用簡單酸碱為觸媒 46 年台塑公司開始時以乙炔與氯化氫通過含氯化銅活性碳　觸媒合成氯乙烯，其後又利用本公

司所產乙烯與氯先合成二氯乙烷，副產的氯化氫又與乙烯經氯氧化反應的觸媒而合成二氯乙烷，再經裂解成氯乙烯單體，單體經聚合觸媒作用製成PVC。

57年台聚與福聚相繼以乙烯、丙烯合成聚乙烯、聚丙烯，大德昌以苯和乙烯合成苯乙烯，中化利用丙烯製成丙烯腈，至此從國外引進的各型觸媒已超過六、七十種。

1-5 65年國科會的雷敏宏博士以問卷方式，取得了十家公司的資料，估計一年在觸媒上的花費約新台幣三億五千萬元，在"談我國觸媒研究的發展"一文中指出「觸媒的製造仍然是一種經驗重於理論的技術，以試探及修改（Trial & Error）的方式摸索出一種最適宜的製造條件，以達到已知觸媒的成份及特性，又在製造過程中，成份上或處理上微小的變動，常可獲得不同特性的觸媒而達到改進的目的」。並提出建議「以目前我們的人力及設備，觸媒的研究應該可以勝任，問題的重點是在現有使用中或短期內可能使用的觸媒有那些值得做，我們可以列舉三個原則做為選擇的依據：

第一是製造技術較簡易我們在短期內可以做出成果的。

第二是我們用得最多的。

第三是國際來源易為壟斷而會影響到全面經濟的，為了非常時期的準備，我們必須未雨綢繆事先準備製造技術，以應不時之用或增加交易談判之籌碼。"

筆者循着這三條路綫作了一番更深入的調查和研究。詳述於後

註一 1898年漢陽兵工廠首先製造硫酸。鉛室法製造硫酸的反應，大媒NO從後塔轉到前塔大現身手。

在蓋呂薩克塔（後塔）$2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$

$NO+NO_2+2H_2SO_4 \longrightarrow 2ONOSO_2OH+H_2O$

在葛羅佛塔（前塔） $2ONOSO_2OH+SO_2+2H_2O \longrightarrow 3H_2SO_4+2NO$

註二 合成硝酸的主要反應

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \xrightarrow[920\,^\circ C]{Pt\text{-}Rh} 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

$$2NO(g) + O_2(g) \xrightarrow[100\,^\circ C]{} 2NO_2(g)$$

$$3NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(aq) + NO(g)$$

民國初年吳蘊初先生創辦天利淡氣廠，年產硝酸二千噸。

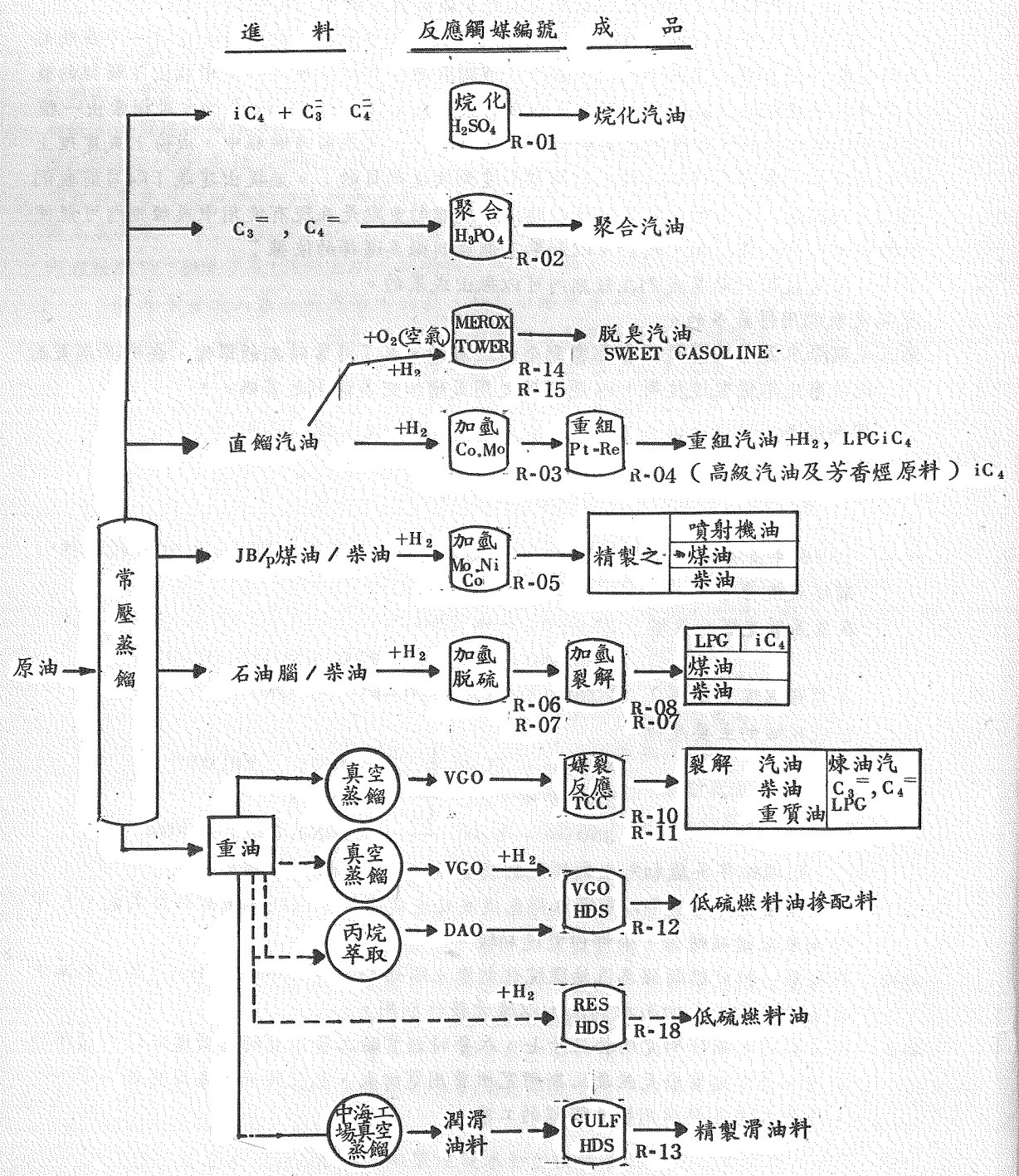
註三 台灣硫酸鋅公司38年以電解水得氫從液化空氣得氮，以鐵為觸媒而合成氨，大部份用來製造硫酸鋅，小部份製造硝酸。

註四 高廠第一批外購觸媒為汽油環烷化的礬土觸媒 Cycloversion Catalyst，因大西洋重媒法建廠貸款成功而被淘汰，以後才移作別用。

註五 中油公司之新竹研究所於三十七、八年時設實驗工場以接觸法製造硫酸，該所的前身，台灣總督府天然氣瓦斯研究所曾用電解氫、氫化猪油，每日處理一百公斤，應是本省最早應用鎳為觸媒的工業。

1-6 茲為對本省各重要化學工業應用觸媒的情形有一全盤的認識以鳥瞰方式繪成下列圖表

1-6-1 煉油工業（虛綫者為正在興建，或計畫中之工場）



圖一 煉油工業觸媒使用圖 對照表一

觸媒編號	煉 製
R-01	烷化 H_2S Alk
R-01b	烷化 HF Alk
R-02	聚合 Poly
R-03a	#1重組工 Reforme treater
R-03b	#2重組工 Feed
R-03c	#3重組 F N
R-03d	#4重組 F N
R-04a	#1重組 R 3
R-04a	#2重組 N 5
R-04b	〃
R-04c	#3重組 1
R-04d	#4重組林
R-04e	重組桃厥 MAGMAFO 加氫 HYDI
R-05	#2 JP 35 #2 K+D 20 #3 D-440 #4 15, #5 20,
R-06	加氫 H 裂解 C
R-07	
R-08	〃
R-09	〃
R-10	媒裂 T. 10,000b
R-11	媒裂 F. 25,000b
R-12	真空柴油 加氫脫硫
R-18	重油 加氫脫硫
R-13	滑油料 加氫精製
R-14 15	輕油工場

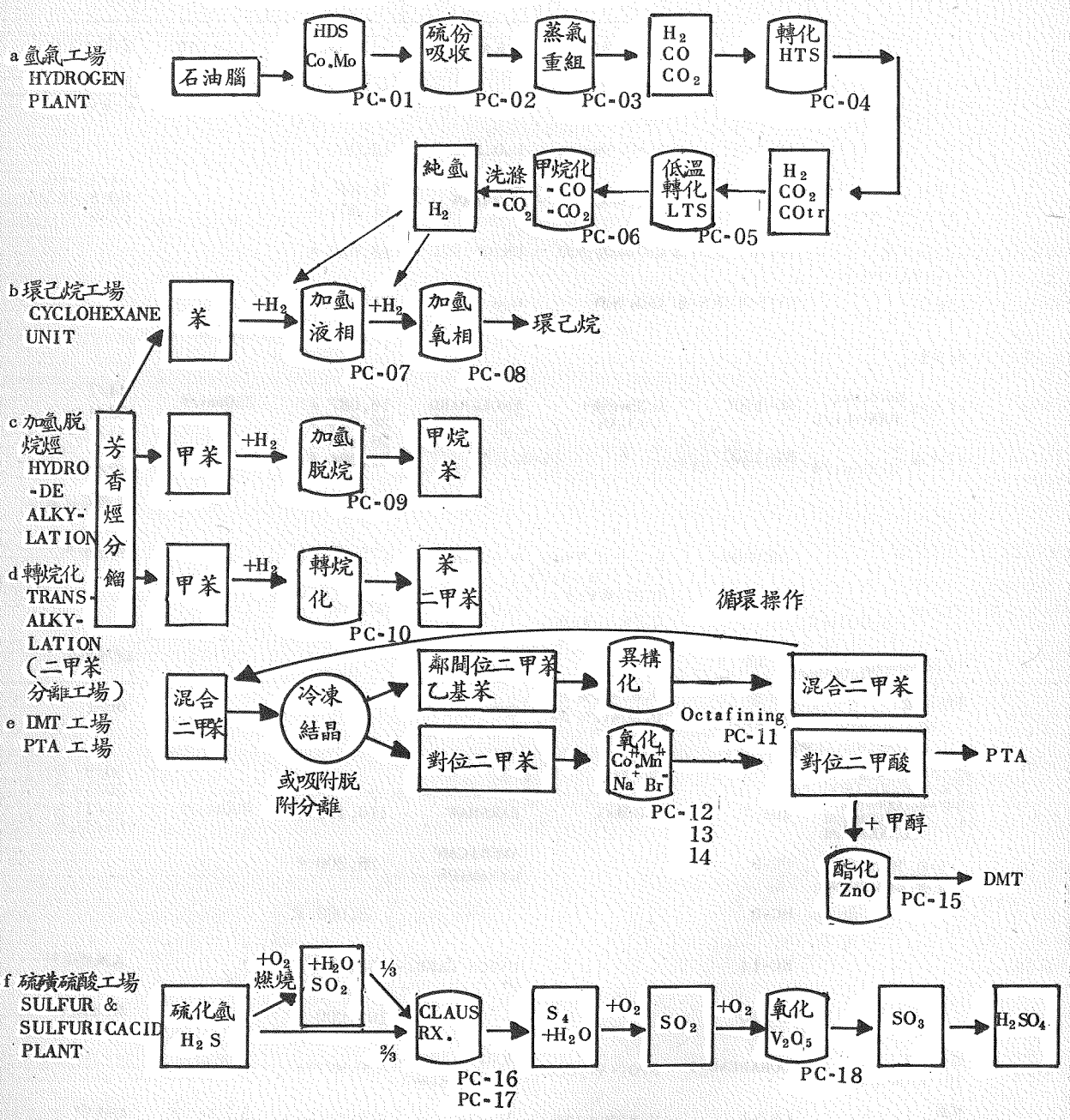
*④已再

表一　煉油工業各種觸媒需要量及消耗率

觸媒編號	煉製工場	反應器所裝觸媒 牌號	反應器所裝觸媒 主要組成/担體	供應廠商	填裝量或年用量	消耗率 產品/觸媒	起訖年月及其他註釋
R-01	烷化 H_2SO_4 Alkylatiom	—	H_2SO_4 95%+	高廠自產	3,200MT/yr	114bbl/MT	廢酸回收重製
R-01b	烷化 HF Alkylation		HF				新工場計畫中
R-02	聚合 Polymerization	SPA-N01	H_3PO_4/Quartz	U.O.P	12,000 #		
R-03a	#1重組工場(進料處理) Reformer (Feed treater)	401-T	CoO,MoO_3	HARSHAW	24,840 # 24,900 #		51/12-60/5 60/8 -62/5 62/9 -
R-03b	#2重組工場 Feed treater	Unionfing N-21	CoO,MoO_3,NiO	UNION OIL	18,030 #		
R-03c	#3重組 Feed treater No-3	HYDROBONS-6	CoO, NiO	U.O.P	20,050 #		
R-03d	#4重組 Feed treater No-4						
R-04a	#1重組 Reformer 3000bbl/D	RD-150C	0.35wt%Pt /Al_2O_3	ENGELHARD	16,087 # 26,645 # 26,808 #	250bbl/#	44/7 ～ 58/4 ～ 51/12-57/1 4
R-04a	#2重組 No-2 5000bbl/d	RD-150C	〃	〃	31,094 #	〃	57/1 -62/1 3 62/10-
				〃		〃	更換觸媒籌備中
R-04b	〃	CHEVRON-	Wt%Pt0.3Wt/% Wt%Re 0.6Wt/%	HARSHOW	220,000#		準備換用
R-04c	#3重組 15,000b/d	R-16H	0.375Wt%Pt 0.2Wt%Re/Al_2O_3	U.O.P.	52,260 #		
R-04d	#4重組林園 20,000b/d	R-32		U.O.P			連續再生
R-04e	重組桃廠 MAGMAFORMING	E-601	0.35Wt/% Pt 0.20Wt/% Re	ENGELHARD			66/1 -
R-05	加氫 HYDROTREATING #2JP 3500bbl/d #2K+D 2000+1500b/d #3D-4 4000bbl/d #4 15,000bbl/d #5 20,000bbl/d						50/3-今 ◎ 50/5-今 ◎◎ 55/11-今◎◎ 62/1-今 ◎
R-05		401-T	CoO,MoO_3	HARSHAW	110,415 #	600bbl/#0	
R-06	加氫裂解 HYDRO-CRACKING	HC-B		AMERICAN CYNAMIDE	26,200 #		
R-07		HC-D		〃	58,000 #		
R-08	〃	HC-14		UNION CARBIDE	38,700 #		石油腦進料
R-09	〃	HC-16		〃	102,000 #		柴油進料
R-10	媒裂 T.C.C 10,000bbl/d	DURABEAD-1	SiO_2-Al_2O_3 Cr	MOBIL CHEMICAL KALI-CHEMI	320,MT/Yr	4.6bbl/#	
R-11	媒裂 F.C.C 25,000bbl/d	CBZ-1	H-YZEOLITE		600MT/yr	5.7 bbl/#	建造中 20,000 bbl/d
R-12	真空柴油加氫脫硫 VGO-HDS	HR-306	CoO,MoO_3/Al_2O_3	PROCATALYST	55.2MT/4yr		建造中 60,000bbl/d
R-18	重油加氫脫硫 RC-HDS		CoO.MoO_3/Al_2O_3	AKZO CHEMIE	450MT/yr	20 bbl/#	72年完成計畫中 54/8-57/2 ◎
R-13	滑油料加氫精製 GULFINISHING	CC-4 CC-7	CO-MO-Ni	〃	6874# 7073# 6980# 7500#	200 bbl/#	57/2-59/1 59/1-60/1 60/12
R-14	輕油工場 LIGHTEND	MEROX #1 #2	CoO,Na_2O,NOx	U.O.P		20,000bbl/#	處理LPG
R-15						10,000bbl/#	處理裂解

*④已再生4次，◎尚未寫再生

1-6-2　石化上（中）游工業—芳香烴基本原料及其他

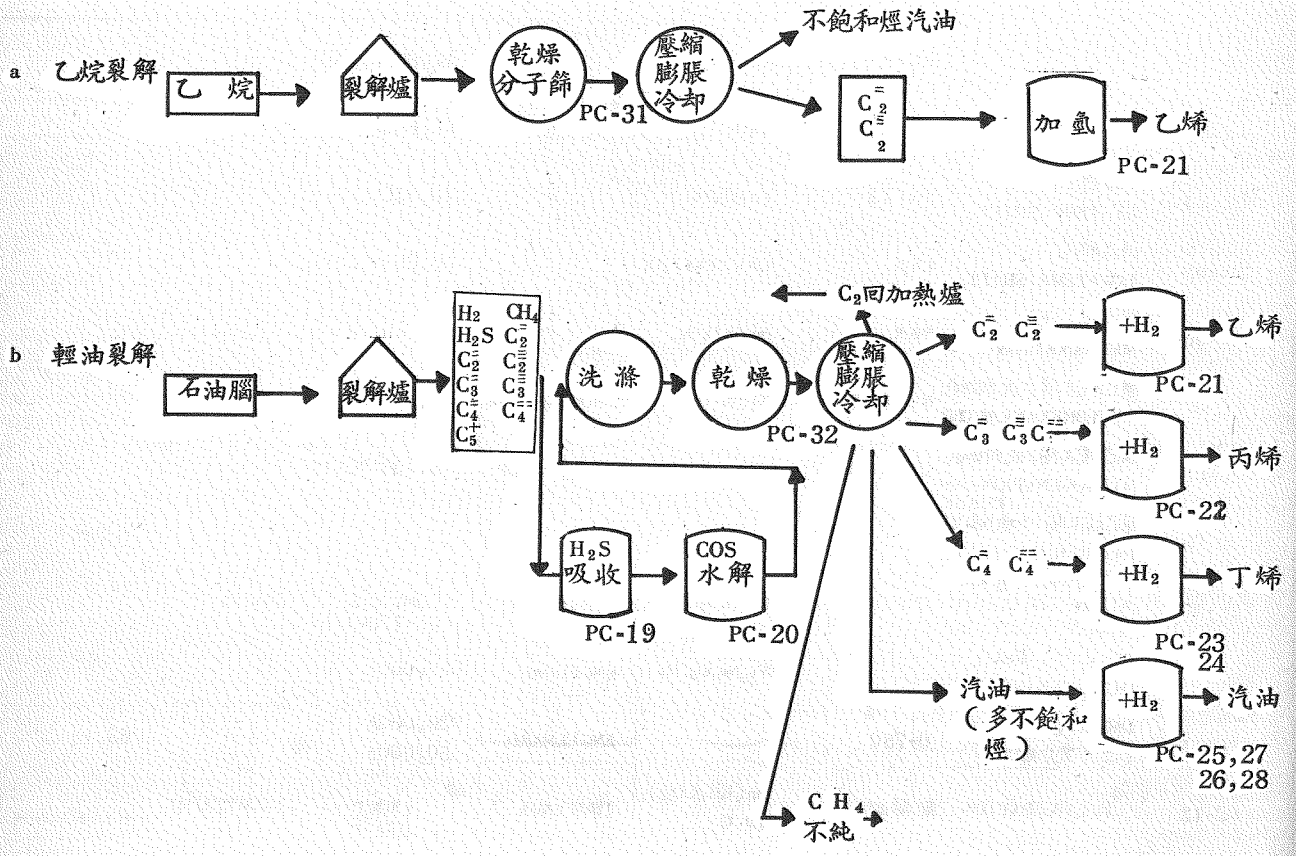


圖二　氫、硫、硫酸及芳香烴石化品製造應用的觸媒　（對照表二）

表二　氫、芳香煙、硫及硫酸製造用觸媒需要量及消耗率

觸媒編號	煉製工場或反應名稱	反應器所裝觸媒 牌號	反應器所裝觸媒 主要組成／担體	供應廠商	填裝量或年用量	消耗率 產品／觸媒	起訖年月及其他註釋
PC-01	氫氣工場／進料加氫脫硫	CMK-2	CoO, MoO_3	HOLDER TOPSOE	4,770kg/5yr		
PC-02	水蒸氣重組 STEAM REFORMING	RKNR	Ni/Al_2O_3	〃	12,800kg/5yr		
PC-03	硫份吸收 SULFUR ABSORBER	HTZ-3	ZnO	〃	10,875kg/5yr		
PC-04	高溫轉化 HI-TEMP SHIFT	SK-12	Fe_2O_3/C	〃	40,440kg/5yr		
PC-05	低溫轉化 LOW-TEMP SHIFT	LKS	CuO, ZnO, Cr_2O_3	〃	50,760kg/5yr		
PC-06	甲烷化 METHANATION	PKR	Ni/Al_2O_3	〃	9,700kg/5yr		
PC-07	環已烷工場／液相加氫 CYCLOHEXANE/HYDRO	Ni-PS2	Ni/SiO_2	PROCATALYSE	8,250#/4yr		
PC-08	環已烷工場／氣相加氫 HYDROGENATION, GAS PHASE	LD-143	Ni	〃, I.F.P.	5,133#/2-4yr		
PC-09	環已烷工場／加氫脫烷煙 HYDRODEALKYLATION	—	—				不用觸媒
PC-10	二甲苯分離工場／轉烷化 XYLENE SEPARATION & TRANS-ALKYLATION	DURABEAD-8	Re_2O_3/Molecular seive	MOBIL	270MT 裝容 140-170MT/hr	0.5MT/D	
PC-11	DMT 工場／異構化 OCTAFINNING		Fe, Na, Ca, Mg, Cl	ENGELHARD	22,000#		
PC-11a	DMT 工場（二甲苯分離工場）	0-750		ENGELHARD	20,000# 50,000#		68/1
→ PTA PC-12	氧化 OXIDATION	醋酸錳	$Mn(CH_3COO)_2 4H_2O$	TOMIYAMA	180MT/yr ± 251 〃	140MTTA/MT	+ PTA 工廠用
PC-13	氧化	醋酸鈷	$Co(CH_3COO)_2 XH_2O$	HALLCHEMICAL	90MT/yr + 83 〃	280MTTA/MT	〃
→ DMT -15 PC-14	氧化、助劑	溴化鈉	NaBr	DOW CHEMICAL	108MT/yr + 226 〃	203MTTA/MT	〃
PC-15	酯化 ESTERIFICATION	氧化鋅	ZnO	MITSU MINING	1,800kg/yr	20 MTTA/Kg	
→ H_2SO_4 PC-16	硫磺，硫酸 CLAUS 反應	BAXITE	$Fe_2O_3Al_2O_3SiO_2$	BASF	2,000kg/yr		
PC-17	〃	ACTIVE ALUMINA	Al_2O_3	BASF ALCOA	2,100		
PC-18	氧化 SO_2 CONVERTION	VANADIUM65	V_2O_5	CCI. JAPAN	1,800kg/3yr		

1-6-3 石化上游工業—烯烴原料及烷烴



圖三 烯烴製造純化所用觸媒(對照表三)

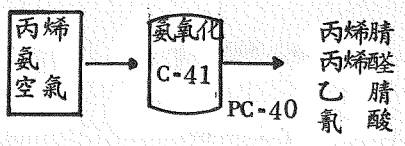
觸媒編號	煉製反
PC-19	硫化氫 H_2S AD
PC-20	COS 水 COSHY
PC-21	乙炔氫 ACETY
PC-22	丙炔、 PROPA
PC-23	丁二烯 BUTAD
PC-25	二烯類 DIOLE
PC-26	加氫處 HYDRO
PC-27	汽油加 CASOL
PC-28	(二階
PC-29	甲烷化 METHA
	〃
PC-30	加氫脫 HYDRO ZATIO
PC-31	脫水劑 DEHYD
PC-32	第二階 2ndry
PC-33	正己烷 N-HEX

表三　烯烴（及烷烴）製造純化所用觸媒需要量及消耗率

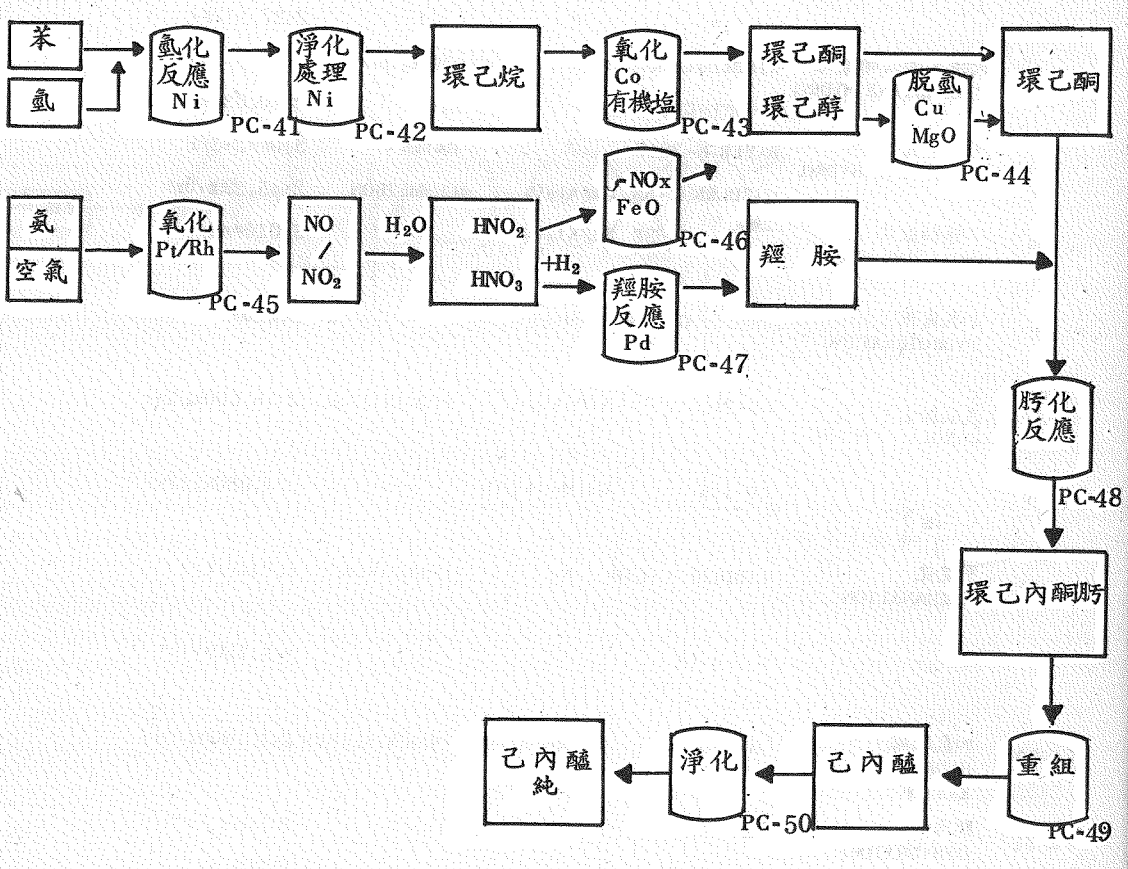
觸媒編號	煉製工場或反應名稱	反應器所裝觸媒 牌號	反應器所裝觸媒 主要組成/担體	供應廠商	填裝量或年用量	消耗率 產品/觸媒	起訖年月及其他註釋
PC-19	硫化氫吸收 H_2S ADSORPTION	C-7-2		C.C.I	2×17.640#/2yr		NO.2&3
PC-20	COS 水解 COSHYDROLYSIS	C53-2	Pt	C.C.I	2×2,800#/2YR		NO.2&3
PC-21	乙炔氫化 ACETYLENE HYDROG	GIRDLERG58B	Pd/Al_2O_3	CHEMETRON	14,530#/6yr		NO.1N.C.
		〃	〃	〃	2×27,512#/		NO.2&3 N.C.
PC-22	丙炔、丙二烯氫化 PROPADIENE HYDRO.	GIRDLER C-55B	Pd/Al_2O_3	CHEMETRON	11,115#/6yr		No. 1 N,C.
		C-31	〃	C.C.I	2×10,032#		NO.2&3 N.C.
PC-23	丁二烯氫化 BUTADIENE HYDRO.	BAYER K-3817	*	BAYER	340#/2-3yr		NO.1N.C.
		GIRDLER C-55 二烯	Pd/Al_2O_3	CHEMETRON	2×45,220#/5yr		NO.2&3NC.
PC-25	二烯類氫化 DIOLEFINS HYDRO.	G-68B	Pd/Al_2O_3	〃	3,010#/2yr		NO.1 N.C
PC-26	加氫處理 HYDROTREATING	G-35B	Co-Mo	〃	2,420#/		NO.1 N.C
PC-27	汽油加氫（一階） GASOLINE HYDRO	LD-241	NiO/Al_2O_3	PROCATALYSE	2×48,600Kg/2yr		NO.2 N.C
PC-28	〃（二階）	LD-145	$Co.Mo/Al_2O_3$	〃	2×4,080Kg/2yr		NO.2 N.C
PC-29	甲烷化 METHANATION	GIRDLER G-65B	Ni	CHEMETRON	1,740#/6yr		NO.1
	〃	C13-4-05	Ni	C.C.I	2×5,750#/5yr		NO.2&3
PC-30	加氫脫硫 HYDRODESULFURIZATION	HR-304B	$Ni\ Mo/Al_2O_3$	PROCATALYSIS	2×12,600#/3yr		NO.2&3
PC-31	脫水劑 DEHYDRATORS	MOL SIEVE		LINDE	2×1768 ft^3		NO.2&3
					2×500 #		H_2 乾燥用
PC-32	第二階層乾燥 2ndry DEHYDRATORS	GRADE A	ACTIVE Al_2O_3	PECHINY	2×450 ft^3		NO.2&3 NC.
PC-33	正已烷精製 N-HEXANE PURIF	LD-744		PROCATALYSIS			計畫中

石化中游—丙烯腈及己內醯製造

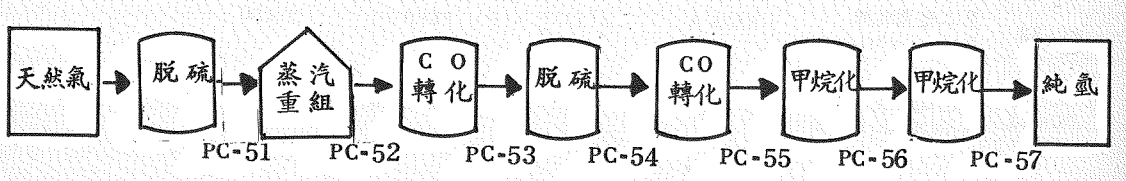
a 丙烯腈



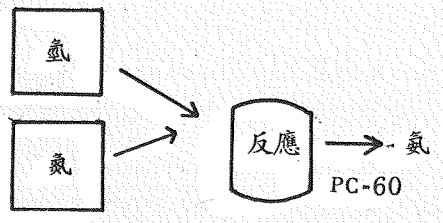
b 己內醯



c 氫的製造與中油同但中台所用觸媒廠牌與中油所用不同



d 台肥製液氨純氫製程與上列相同但觸媒廠牌不同



表四　丙烯腈及已內醯製造所用觸媒及消耗量

觸媒編號	反應名稱	反應器所裝觸媒		供應廠商	填裝量或年用量	消耗率 產品/觸媒	起訖年月及其他註釋
		牌號	主要組成/担體				
PC-40	氨氧化反應 AMMOXIDATION	Type 41	$K_{0.1}Co_{4.5}FeNi_{0.5}BiP_{0.5}Mo_{12}O_{50.3}$ }50% SiO_2 50%	CHEMETRON	裝 120 MT 66,000 Kg/yr 54,000	0008～ 0015#/#ACN	大社廠 頭份廠
PC-40a		ICI-38-1	〃	ICI			
PC-41	苯加氫 BENZENE HYDROGENA	NiPS2	RANEY Ni	PROCATALYSE	3,564 Kg/yr		
PC-42	淨化 FINISHING	LD-143	Ni	〃	2×2.98 m^3		0.7g/ml
PC-43	環已烷氧化 CYCLOHEXANE OXID		Co-OCTOATE	SERVO BV	32,500kg		
PC-44	環已醇脫氫 ANOL DEHYDROGEN	C 7408 C 7420	Cu-MgO	DUTCH STATE MINES	13,800 Kg 13,800 Kg		
PC-45	氨氧化 NH_3 OXIDATION		Pt/Rh 網	DEGUSSA	2×11,600P		5層
PC-46	NOx 去除 NOx REMOVE	C 7410 C 7422	FeO.Cr.	DIDIER	9,000KP 9,000KP/5yr		
PC-47	羥胺生成 HYAM	C 7412 C 7424	Pd/C	Johnson & MATTHCY			
PC-48	肟化反應						
PC-49	貝克曼重組 BECKMAN REARRANGE						
PC-50	己內醯淨化 CAPROLACTAM PURI		RANEY Ni	BASF	10 MT	MT/250g	
PC-51	脫硫 SULPHUR REMOVAL	G-72C	ZnO	GIRDLER SUD-CHEMIE	2×1.5 m^3 (3.3MT)/2yr		
PC-52	蒸汽重組 STEAM REFORMING	G-56A	Ni/Al_2O_3	〃	2×7 m^3 (10.5MT)		
PC-53	一氧化碳轉化 CO NORMAL SHIFT CONVERTION	K6-10	Fe-Cr.Oxide	BASF	2×7.2 m^3/4yr		
PC-54	脫硫 SULPHUL REMOVAL	K-3-10	Active Cu	BASF	2×1.5 m^3 (3.75MT)		保護觸媒 P-55
PC-55	一氧化碳低溫轉化 CO-LTS-CONV	K-3-10	Active Cu/ ZnO,Al	BASF	2×66 m^3 (13.86MT)		
PC-56	甲烷化 METHANISATION	R1-10	NiO/Carrier	BASF	2×3.7 m^3 (6.7MT)		
PC-57	甲烷化	C 7411 C 7423	Ru/Al_2O_3	ENGELHARD IND S.P.A.	1.9 m^3 1.9 m^3		SPARE
PC-60	氨合成	S-6-10 red 35-4D KMIR	Fe_2O_3 Promoted Fe_3O_4 〃 Fe_3O_4 〃	BASF I.C.I. Topsoe	43,000#/Rx.		

第二章　催化作用之衰退、與操作過程中觸媒的損耗

2-1 觸媒的定義：1835年瑞典化學家栢節留史提出Catalyst一字來解釋一些化學上的特殊現象，引起了許多學者的探討，1900年德國物理學暨化學家威廉奧斯華替觸媒下了一個定義，—觸媒是一種改變化學反應速率，而不在終產品內出現的東西*—它參加反應身經變化却並不因此而犧牲。1903年奧氏獲諾貝爾獎金，Catalyst一字遂為舉世所週知，我國早期譯名為催化劑，因和它接觸，原先不易相親和的二方，立即被促使結合猶如作媒，故俗稱為觸媒。

觸媒如若真的不會犧牲損耗，則工業上一次設置後便可永遠使用，但事實不然，因為它會衰老，此外參加反應後和生成物的分離，需過濾、沉降等回收方法，難免造成觸媒的流失，不停的損耗，就需要定時補充或更替。

2-2 觸媒如何作用，和我們要求它的三大性能：

觸媒怎樣撮合，造成雙方牽手的機會，在化學動力學和電子鍵結構理論上有很精深的學說，簡單的說固體觸媒在形態上有一大特徵，就是有很大的表面面積。一缶油漆可塗刷一二坪，原容積不過幾百 Cm^3 展開以後竟有上萬 Cm^2 的面積，一塊海綿若計算孔隙內面積比外周可見的面積大上不知多少倍，觸媒的担體，活性碳、活性氧化鋁、或鋁氧—矽氧凝膠脫水焙燒後，它的孔隙比海綿結構精細太多，因毛細管作用和界面凝聚力，吸着反應物的二造，使他們聞的距離拉近，如同情人谷內的遊侶，孔隙內壁或頂端的金屬離子再使出神奇的力量，就發揮了配對牽線的功能，一莫耳的鎳為58.7公克，可生成 6×10^{23} 個離子，若每一孔隙內的離子群都努力工作，試想一元鎳幣製成了觸媒會有多大的地盤（担體的微細孔隙）和催化的作用，至於觸媒的本領是否高明，我們常以活性、選擇力和穩定度來評價。

2-3 活性（Activity）通常以單位體積、質量或表面積的觸媒，在指定的條件下，使反應物轉化的能力。在文獻中可看到好幾種界說和算法，因為參予反應的物質有甲、乙、丙等而我們所需要的產品又可分為主副，以何者為計算比較的基準而各異，當然亦可以反應達到熱力學平衡境界的百分率來表示，在同樣的溫度、壓力、質量流速下，觸媒的有無、新舊和不同，顯然有很大的差別，反應速率 r 的數學表示式為

$$r = -\frac{1}{V}\frac{dN}{dt} \quad 或 \quad r = \frac{F}{W}\frac{dx}{dt}$$

式內　V 為反應混合物的體積　　x 是轉變量

N 是一個（某）反應物的莫耳數　　dt 是瞬時的變化

F 是進料的莫耳數

W 是觸媒的重量

* About 1900, Ostwald recognized the true significance of the functioning of a catatyst. He defined a catalyst as a substance which alters the velocity of a chemical reaction without appearing in the end products.

2-4 選擇性（Selectivity） 觸媒的作用不只加速某一方面的反應，舉例來說丙烯、氨和空氣的氨氧化反應，生成物甚多，主要反應式有七種以上：

生成物	反應式
丙烯腈	$C_3H_6 + NH_3 + 3/2O_2 \longrightarrow CH_2 = CHCN + 3H_2O$
乙　腈	$C_3H_6 + 3/2NH_3 + 3/2O_2 \longrightarrow 3/2\ CH_3CN + 3H_2O$
氰　酸	$C_3H_6 + 3NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 3\ HCN + 6H_2O$
一氧化碳	$C_3H_6 + 3O_2 \longrightarrow 3CO + 3H_2O$
丙烯醛	$C_3H_6 + O_2 \longrightarrow CH_2 = CHCHO + H_2O$
氮	$NH_3 + 3/4O_2 \longrightarrow 1/2\ N_2 + 3/2\ H_2O$

只因為丙烯腈的價值最高，我們希望其他的副產品愈少愈好，就是要觸媒選擇上列第一式的反應進行，現有最好的觸媒仍未滿足企業者的要求，不斷地研究改良，期望他的法寶勝過別人。

2-5 穩定性（Stability） 上列的反應還少寫了幾式，就是碳氫化合物亦會分解而生成碳，其實是 CmHn ，m/n ＞1.84 這些碳積在觸媒表面阻塞了孔道，積碳雖可用空氣或烯釋的氧來燒去，稱為再生（Regeneration），操作要控制得十分完美，燃燒太快或散熱不勻，會使觸媒孔隙內或外表面散佈的金屬點融化凝集而減少了作用點，局部的過熱亦使担體的孔道變形或封口，溫度不夠又使積碳不能完全燒掉，再生幾次就不能恢復原來潔淨的狀貌，觸媒就漸漸衰老，最怕的是進料裡難免含有微量有害的物質，如砷、汞，有機鹼等，與觸媒的活性座結合以後，無法驅逐出境，稱為中毒。觸媒活性或選擇性減退的緩速即穩定性的優劣。

2-6 使用壽命 裝在反應器內的觸媒，如效能減退漸不如理想，到算來不經濟時，就得整批或部份更換，換下的觸媒一公斤或一磅生產了多少成品，或處理了若干進料，稱為使用壽命 Catalyst life. 流動觸媒反應，再生不斷循環，表面磨損，粒子變細，在製程中被淘汰而隨時補充，煉製一公秉油料或生產一公噸石化品用了多少觸媒稱為耗用率，亦正是壽命數值的倒數。

2-7 棄置和回收 有的觸媒很貴，使用多年失效以後，雖然其中的貴金屬僅千分之幾，但仍值得回收，提煉出來做新觸媒用，在美國和日本有專門回收鉑鎳鈷等的廢觸 媒處理工廠，較便宜的觸媒作廢以後以往多棄置地面或埋地下，因處理及搬運費用，較回收的金屬價值大數倍，化不來回收，但因含有重金屬鉻、鈷等會污染土壤水流造成公害，所以觸媒回收即使無利潤仍需執行，故這項技術亦該研究，留在後章討論。

我們如要設廠製造觸媒，因為可能的主顧是有數的那幾家，他們的觸媒何時才要替換得有充份的情報，以認識該觸媒的性能和使用年限。

2-8 關於觸媒衰老、毒化的詳細解釋請閱附錄 本章參考資料

≠1. 觸媒的活性衰退和再生 陳陵援 成大 374期化工講義

≠2. Catalyst Deactivation and Regeneration 翁鴻山 國科會工程中心與中油員工訓練中心舉辦67 年度寒假觸媒研究講習班

3. 固體觸媒の劣化と觸媒壽命 *松本英之 日本石油學會誌 20,11,1977 PP 999～1004

4. 貴金屬廢觸媒の回收 * 山中龍雄 化學經濟 1977.1 月號 PP 673-676

≠5. Catalyst Carriers — Role in Stalibity and Activity of Catalysis ≠pp 12-20 by B.R. Arora 載 Encyclopedia of Chemical Processing and Design Vol. 7 1978 John J. Mcketta 輯

6. HDS觸媒壽命之預測昭和石油 18[3] 1976 PP 57-77, 89-90

≠7. 含有貴金屬之觸媒的再生處理及回收研究 ≠ 萬宗榮 66年度中油委託清大專案研究。

≠ 本報告末附MICROFICHE以便閱者參考

* 已譯成中文作為本報告附件

第三章　我國海關所用的觸媒分類與統計並與國外資料比較

3-1　1-6-1 節曾按煉油及石化製程先後將所用觸媒名稱型號介紹，顯得數目極多，若將作用相同的歸併，可得簡潔的綱領，美國化學週刊什誌（CHEMICAL WEEK）在今年 3 月 28 日及 4 月 4 日連續刊載了二篇 "CATALYST I&II"，先討論汽車排氣淨化用觸媒（1978 年價值二億三千萬美元），其次是煉油工業觸媒（去年耗用三億六千萬美元）計分流體裂解，移動床裂解、加氫處理、重組、加氫裂解、硫酸烷化與氫氟酸烷化等觸媒。列舉 1963,1972,1978 年用量磅數及金額的統計，第二篇詳列石油化學用主要六類（實列七類）觸媒的用量和金額，可供我們參考何者用得最多、價值最高、成長的情形適合我們設廠製造，文中稱許日本所做的分類方式，較為正確，這些資料值得我們仔細推敲，作為策畫的借鏡，至於我國的統計，筆者得國貿局李副主任秘書之助得下列數字。

3-2　按照中華民國商品標準分類過去所沿用之第二次修訂 CCC Code * 分析如下：

商品分類列號 CCC Code *	名　稱	65 年		66 年		成長率以65年為100	67 年		成長率以65年為100
		進口金額(美金)	%	金　額	各類%		金　額	各類%	
596611	煉油用觸媒	33,038	1.91	614,244	19.64	184	6,687,615	32.07	20242
596612	含鉑鈀鉬或鐵化合物觸媒	181,777	10.51	162,555	5.20	894	1,002,719	4.81	552
596613	合成甲醛用觸媒	122,915	7.11	9,126	0.29	74	96,608	0.46	79
596614	聚合用觸媒	48,266	2.80	121,272	3.88	251	665,293	3.19	1378
596619	未列名觸媒	1,335,248	77.20	2,198,132	70.29	164	12,329,298	59.13	923
596653	人造沸石	8,411	0.49	21,962	0.70	261	68,976	0.33	820
	共　計	1,729,655	100.02	3,127,291	100.00	181	20,850,509	99.99	1206

說明：人造沸石以前大都用作水處理，近年來合成分子篩 Molecular seive 在國內已用在天然氣乾燥脫除 CO_2、H_2S 以及油料裂解異構化等觸媒之載體，雖然尚未在國內用作原料以製觸媒，一起列入表內應無不可，且所佔百分率極小不致影響歸併分類之正確性，但日後國內自製，却極有前途，上表最大的缺點是未列名觸媒佔了太大的的比例，因不知道詳細內容，或許是 VCM 聚合的起始劑過氧化合物，也會是塑膠加工的穩定劑、添加劑，因金額大，任何一宗改變歸類就影響各類所佔金額的百分率，此外 596612 從名稱推想大部份是石化工業用觸媒，會有一部份是煉油用觸媒，所以和後面國外分類的資料比較最好是 596-611,612 合併計量。

*商品分類標準列號，內政部去年修訂，將改用七位數字。

3-3 日本的統計數字

見到的資料，除上述化學週刊（1979.4.4）第 54,57 頁的表格外，另有 japan Catalysts Association 和日本產業構造審議會化學工業部會報告書等，不同來源數字頗有出入，因所報導的年份分佈在 1971 至 1978，正好能相互補湊，故均列出以供採擷比較，得知觸媒工業在日本成長狀況。

3-3-1　　日本生產觸媒價值佔化學品價值的百分率

Catalyst Value in CPI products in Japan (Value of Catalyst as % of Value of product)

工　業	1976	1977	1978
煉油工業 *	0.09	0.11	0.10
石油化學品	0.25	0.30	0.22
有機化學品	0.24	0.27	0.23

*煉油工業包括加氫脫硫用觸媒

*石油化學品包括芳香煙和環煙化合物的中間產品，染料、人纖原料、塑膠及橡膠。

資料原源：SHOTA USHIO McGraw-Hill world News . Tokyo 日本通產省統計載 C.W

我國六十六年煉油工業石化工業的產值，據經建會統計為NT 854億元所用觸媒價值約 NT 60×614,244=36,854,640 所佔百分率為 0.04 %，即以 60×(614,244+162,555) = 46,607,940 元計亦僅 0.05 %

3-3-2　　1976 ～ 1978 年日本觸媒生產及運銷量 (Production & Shipments *)

	1976		1977		1978	
公　噸　數	生　產	運　銷	生　產	運　銷	生　產	運　銷
石油煉製用觸媒	7,991	8,164	8,151	2,561	9,384	8,990
脫硫用	3,910	3,021	4,248	4,467	3,933	5,008
石油化學品用	2,397	2,454	2,715	2,850	2,305	1,955
聚合用	5,646	5,699	5,758	5,260	6,088	4,923
無機化學品	3,160	3,079	3,224	3,312	3,370	3,256
燃氣（瓦斯）生產用	3,744	3,075	4,524	3,602	2,546	3,309
油脂加工用	1,649	1,485	1,735	1,744	1,567	1,809
醫藥及其他	337	339	324	318	326	329
對抗污染用 *	767	706	1,057	1,032	1,940	1,968
其他	97	95	147	142	97	101
	29,698	28,120	31,883	25,648	31,556	31,648

*對抗污染　(Pollution abatement) 不計脫硫觸媒。資料來源—通產省。

3-4　美國的統計資料　C.W 載　1963～1978年資料

3-4-1 煉油工業用觸媒　重量上的成長緩慢；金額上的成長快速

	重量百萬磅（公噸）			金額百萬元及%					
	1963	1972	1978	1963 %		1972		1978	
流體觸媒裂解用	219.0 (99,546MT)	240.0 (109.092)	260.0 (118,183)	33.5	% 33.04	58.5	% 34.82	130.0	% 35.71
移動床觸媒裂解用	80.0 (39.091)	34.0 (15,454)	26.0 (11,818)	12.1	11.93	10.3	6.13	14.3	3.93
加氫脫硫	4.1 (1,864)	10.0 (4,545.5)	20 - 24 (9091-10909)	3.5	3.45	10.4	6.19	40-49	12.07
重組	4.7	5.0 (2,273)	5.0 (2,273)	20.1	19.82	30.3	18.04	27.4	7.53
加氫裂解	可不計	2.5 (1,136)	1.5 - 20 (6.82-909)	不計		12.8	7.62	19.5	5.36
烷化用硫酸	2,500 (1.1×10^6)	3,100 (1.4×10^6)	3,700 (1.68×10^6)	30.6	30.18	39.0	23.21	115.6	31.76
烷化用氫氟酸	10 (454.6)	22 (10,000)	28 (12,727)	1.6	1.58	6.7	3.99	13.2	3.63
小　計				101.4	100 %	168.0	100 %	364	100 %

*按66年，中華民國工商業調查報告，

化學品製造產值共	144,344,488,000 元新台幣
石油煉製	85,417,811,000 元
橡膠製品	9,427,251,000 元
塑膠製品	28,607,748,000 元
化工業共計	267,797,298,000 元

石油煉製品若按日本耗用觸媒形態，以金額之0.10% 計，應為新台幣85,417,800元，折合美金以40:1 計算，為美金2,135,445 元，然海關數值僅614,244元，低於半數，折合美金以70:1 計算為美金1,220,254 元，（一般進口商品售價以一美元折合70元計）則接近半數。

3-4-2 石油化學工業之六大主要製程所用觸媒，優值 314-325 百萬美元

反應分類	製程名稱	觸媒 主成份	量百萬磅	金額百萬美元	單價 $/lb	總金額	%
水蒸氣重組	進料預先處理	活性炭	0.70	0.70	1.00		
		氧化鋅	0.45	0.50	1.11		
	一次重組	鎳／担體	43.00	8.60	0.20		
	二次重組	〃	0.67	1.40	2.09	23×10^6	7.20
	高溫轉化	鉻為助劑之鐵	3.64	3.30	0.91		
	低溫轉化	氧化銅氧化鋅及氧化鋁	3.90	7.00	1.79		
	甲烷化	鎳／担體	0.72	1.50	2.08		
合 成	氨	鐵 (Promoted)	2.90	4.00	1.38		
	甲醇 ICI 低壓法	銅、鉻、鋅	0.47	1.50	3.19	6.1×10^6	1.90
	高壓法	鉻酸鋅	0.23	0.60	2.61		
加 氫	各種加氫	活化鎳	1.50	7.50	5.00		
	食用油	25% 鎳／油液	5.50	11.90	2.16	23.5×10^6	7.35
	非食用油	〃	2.00	4.10	2.05		
脫 水	丁烷製丁二烯	鉻／鋁氯	0.20	0.40	2.00		
	乙基苯製苯乙烯	氧化鐵及助劑	3.50	4.90	1.40	5.3×10^6	1.65
氧 化	環氧乙烯	銀／担體	3.10-3.20	19-23	7.19		
	氨製硝酸	貴金屬網 鉑、銠 鉑、銠、釩	5.6萬金兩	17-10	30.54/金兩		
	硫酸	氧化釩／氧化矽	3.23	3.40	1.05		
	蘋菓酸酐	氧化釩	0.29	25-30	10.34		
	酞酸酐 (間位二甲苯酸酐)					55.82×10^6	
	流體化媒床	〃	040-0.43	1.6-1.7	3.95	至	18.56
	固定媒床 BASF	〃	0.11-0.12	1.20	10.91	61.42×10^6	
	固定媒床 Von Heyden	〃	0.07	0.36	5.14		
氨氧化	丙烯製丙烯腈		1.80	10.40	5.78		
氯氧化	二氯乙烯 (EDC)						
	固定床 (Stauffer)	氧化銅	0.14	0.54	3.86		
	(Goodrich)	〃	0.40	0.72	1.80		

3-4-2　續美國石油化學工業六十七年六大製程所用觸媒

反應分類	製程名稱	觸媒主要成份	量百萬磅	金額百萬美元	單價$/lb	總金額	%
有機合成	石化製品及特殊製品						
	不計金屬觸媒担體價值	顆粒狀担體以載貴金屬	1.10	4.95	4.50		
		活性碳粉末以載貴金屬	2.90	19.70	6.79		
		氧化鋁球體以載貴金屬	1.00	5.00	5.00		
		氧化鋁粉末以載貴金屬	0.10	0.68	6.80		
	貴金屬與粉末担體合計	鈀損耗	1.40 拾萬金兩	9.90	7.07		
		觸媒再生（費用）	6.00	1.80	0.30	89.83 ×10⁶	28.1
		鉑之回收	13.00 拾萬金兩	7.60	0.58$/金兩		
		鉑損耗	0.18 〃	4.10	22.78		
		觸媒再生	3.00	0.90	0.30		
		鉑之回收	1.57 拾萬金兩	1.60	1.02		
	各種合成（乙基苯清淨劑，烷化物等）	無水氯化鋁	70.00	25.20	0.36		
	丙酚四聚丙烯三聚丙烯、聚合汽油等	磷酸／矽藻土	12.00	8.40	0.70		
聚　合	Ziegle-Natta 製程	烷基鋁觸媒	20.00	25.00	1.25		
		四氯化鈦	3.50	16.00	4.57		
		其他有機金屬之有觸媒功用者		90-14.0			
	聚乙烯（Phillips）	氧化鉻／氧化矽	0.40	1.00	2.50		
	聚乙烯（低密度）	過氧酯	60-7.0	17.18	2.65	109.90 ×10⁶	
	聚氯乙烯	過碳酸鈉	3.50	17.50	5.0	至	35.3
	聚苯烯	苯基過氧化物	1.75	3.40	1.94	115.90 ×10⁶	
	氨基甲酸乙酯						
	聚合物成型	胺類	5.20	15.00	2.88		
	二氧化碳（吹劑）	有機錫	2.50	6.00	2.40		
						320 計 ×10⁶	100 %

3-5　觸媒按形態分類可分為：

一、勻質觸媒如硫酸、氫氟酸、鋁鈦的有機化合物等

二、非勻質觸媒如担體上的鎳，及貴金屬等

勻質觸媒的鋁鈦有機化合物，台聚公司已設廠製造，故本報告觀點在非勻質觸媒。

第四章　製造方法的認識

4-1　煉油廠和石油化學品製造廠雖然需用很多觸媒，但自行製造者却沒有，著名的石油公司大都有很強的觸媒研究部門和製造觸媒的實驗工場 Pilot Plant ，以開發新的製程和新型的或特殊的觸媒，然而大量的生產仍交給專業工廠，因分工而業精、事專，大量生產則降低成本，製造者與開發者訂有契約，相互遵守，其中訣巧很少發表透露，幸而數十年來，還有許多大學或研究院發表一些純理論的學說及其應用和專門探索製造過程中一二個問題，散見於物理、化學及工業雜誌中，若是併湊起來，足以認識製程的全貌，有了線索所缺也容易自行摸索了。

觸媒本身依據型態可分為勻質與非勻質二大類；前者都為純粹的化學品，或其溶液，製造方法屬於無機合成，與本章所討論的非勻質觸媒有定型的加工方法不同，擬在以後補充時舉例說明，後者大都為金屬或金屬氧化物，分佈在化学性不活潑的担體上，或担體本身就有催化作用而與金屬相互加強了催化的能耐，觸媒的金屬成份可與担體結合，同時製成，或先製成担體後結合金屬，担體成型的方法和金屬怎樣分佈在它表裡，將在下面作一概述。

4-2　不勻質觸媒固體的外形是按着本身材料不同的物理性質，以及它將接觸反應物的流動性狀而決定身材大小和剛柔，從粉末到半英寸徑的顆粒，從塵泥到剛玉，形狀有珠圓玉潤的，有似赤豆成小圓粒形的，有擠壓成片錠的，更多的是像切短了的麵線或米粉的，因反應有氣相、液相、混相的不同，流體化媒床 (Fluidized bed) 的操作需要圓滑細微，粒徑勻均的觸媒，以達到流動的目的，固定媒床 (Fixed bed) 為免流體通過的壓力降落太大，用較大的顆粒或空心的圓環，觸媒外間的空隙大則阻力小，但觸媒太大或肉太厚，反應前後的氣體要在瞬息內擴散、滲透進出觸媒結構的細微孔道，時間又嫌不夠，不得不折衷改小，當製程設計時，決定了反應器的大小，和流體的液時空間速度 (LHSV) 也就決定了所用觸媒最適合的大小，倒過來計算觸媒粒的範圍大致在 1/16″ 到 1/8″ 或 1/2″ 直徑，長為粗的 2 至 3 倍，在一些液相反應中，觸媒係在攪拌的容器內以泥漿狀加入而作用，常為分割極細的物料。

4-3　觸媒製造若按原料的來源而分類，有三；一是取天然生成物加以精製，二是以化學品人工合成，還有介乎二者之間的，稱半合成物，可以是上述二種製品的摻配，也可以是取天然物改造，脫胎換骨經人工變化氣質。

以天然物製造觸媒，成本最低，常用的有鐵礬土及各種粘土如撥土 (bantonite)、高嶺土 (Kaolinite) 及矽藻土 (Kieselguhr, diatomaceous earth, Attapulgite clay) 等，鐵礬土用來脫硫，高嶺土製造 FCC 觸媒和分子篩、矽藻土常為許多油脂加氫作用觸媒的担體，沒有一種天然生成物可直接用作觸媒，篩選以後往往需要進一步的處理，包括浮選、去除雜質乾燥以及活化等步驟。

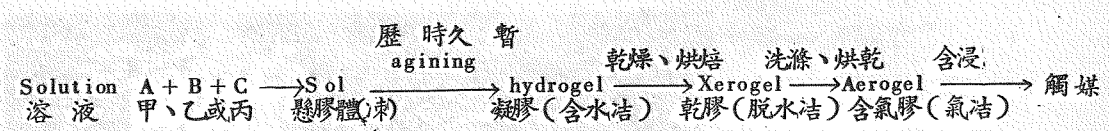
從純粹化學品製造觸媒最常用的為矽酸鈉，俗稱水玻璃，由石英砂和燒碱製成，其次是氫氧化鋁從鐵礬土或鋁礦土加燒碱液蒸煮萃取出鋁酸鈉，再水解淅出氫氧化鋁，進一步純化加酸製成硫酸鋁，加氨而淅出氫氧化鋁 (當然亦可直接利用天然的明礬)。高純度的氧化鋁却又從金屬鋁粉在球磨或乳膠磨機內與燒碱液反應成膠態的氫氧化鋁，然

後被覆在成型的模面而燒成，至於半合成觸媒將在第六章中說明。

4-4 觸媒的調配與製程

合成觸媒從溶液中淅出固體，先是很細膠態的懸濁體，然後凝集成較大的粒子，再變成不會流動的凝膠，凝膠是大分子勾結，包含許多化學結合的水份，低溫乾燥而失去水份，留下的基質就像多孔的海綿，這是載體必具條件多孔性，內面積很大的固體，然後洗滌去除鈉塩，製造載體的關鍵亦即在此。

簡單的流程是：



因流程中各階段可有變化，最後的產品性狀各異，按製法分為三大類

一淅出凝固或共淅凝法 Precipitation or Coprecipitation

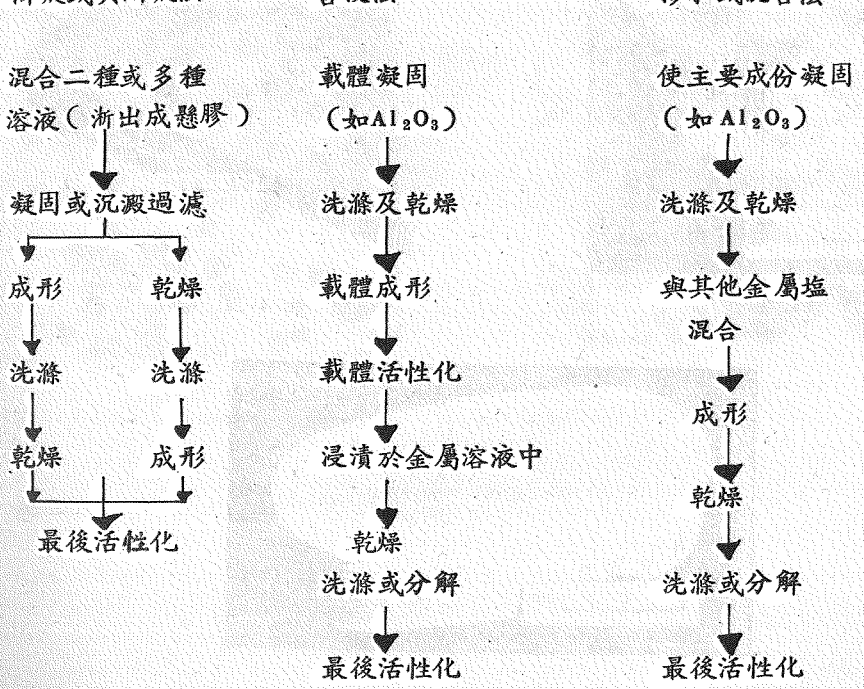
二含浸法 Impregnation

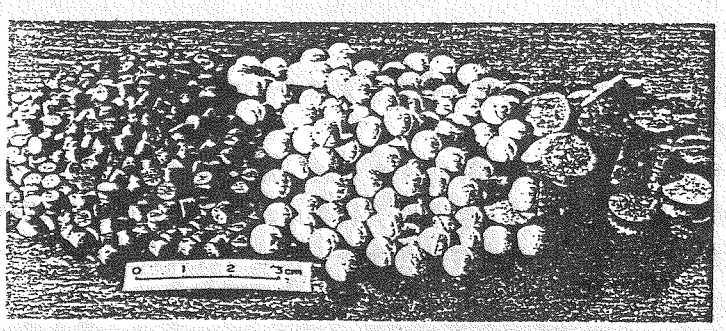
三摻和或混合法 Comixing or Compounding

天然物質在其成形期間之某一階段，亦經過淅凝步驟，許多天然粘土皆為沉積物，半合成法原料一半利用天然物，一半用合成物，即包含在第三種摻和法內。

4-4-1

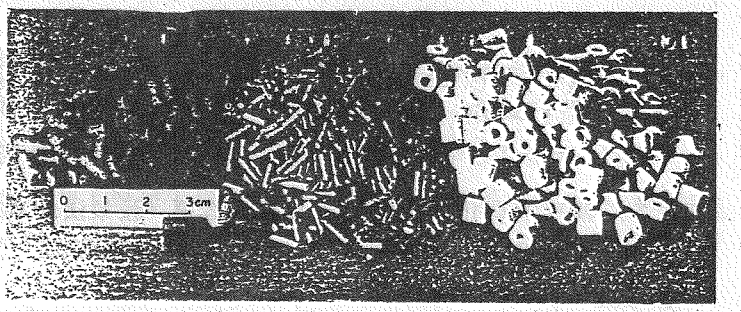
製程方法分類一表（一）





Cliché IFP

FIG 4-1a — Catalyseurs pastillés.



Cliché IFP

FIG 4-1b— Catalyseurs extrudés.

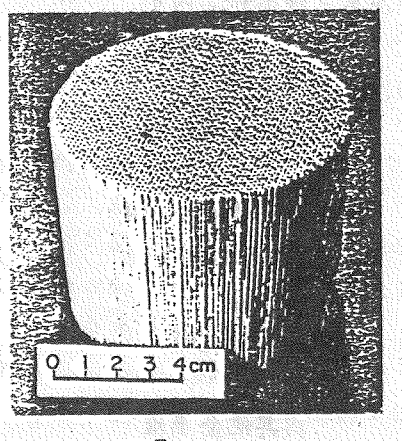


FIG. 4-2b

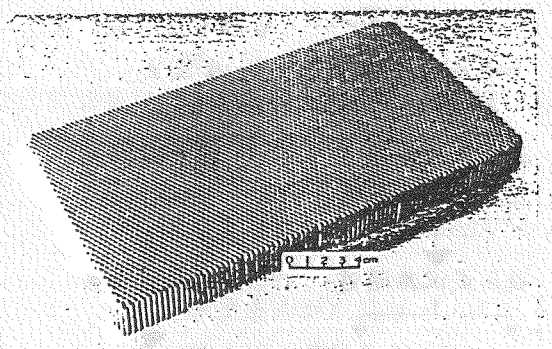


FIG. 4-2a

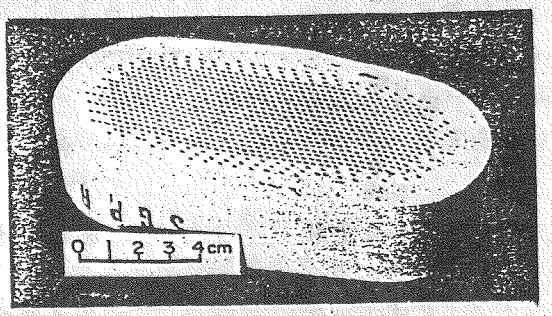


FIG. 4-2c

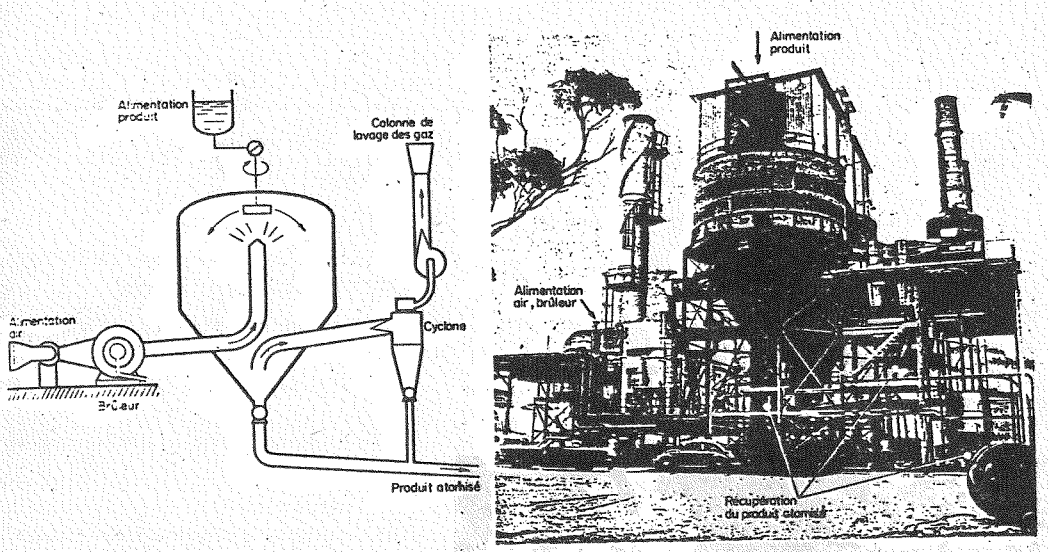


FIG. 4-3a — Schéma de principe et photographie d'une installation d'atomisation. (Unité Niro-Atomizer, capacité 25 t/h, évaporation 12 t/h eau.)

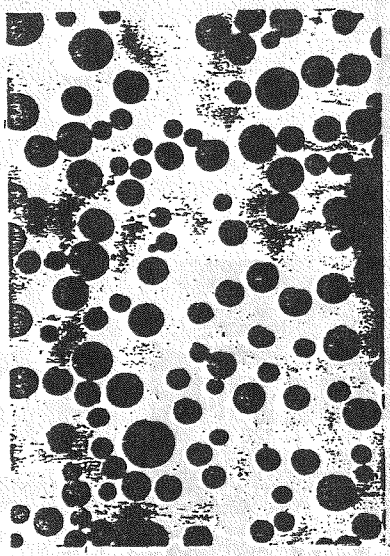


FIG. 4-3b — Produit atomisé, granulométrie 70-160 μ.

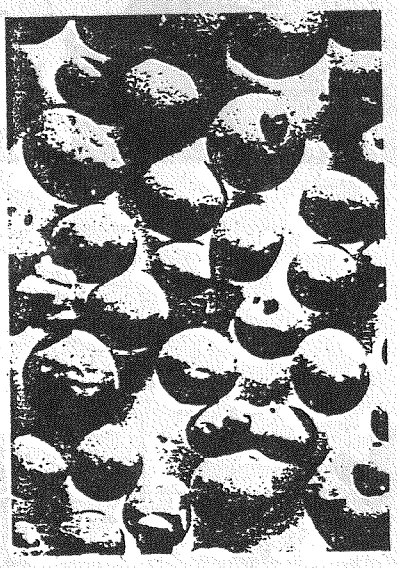


FIG. 4-3c — Produit atomisé, granulométrie 380-570 μ.

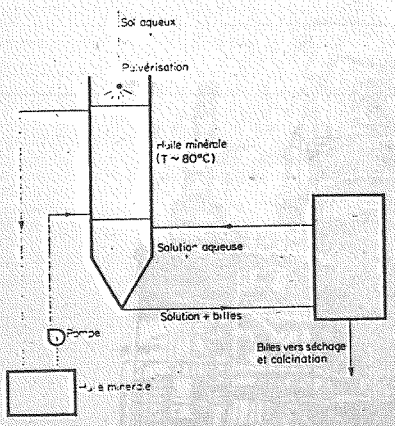
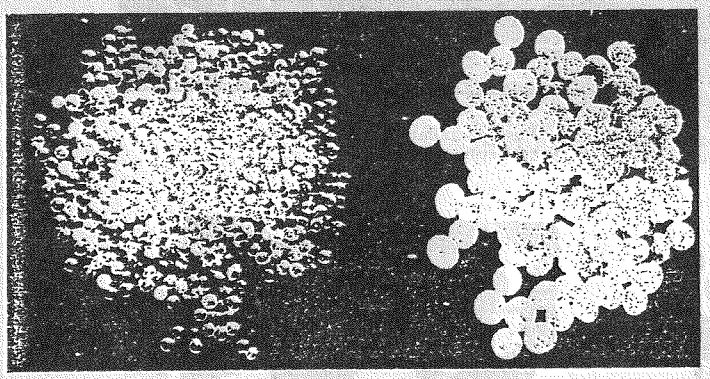
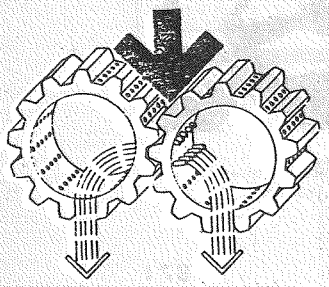


FIG. 4-6a — Schéma de principe d'une installation de coagulation en gouttes (*oil-drop*).



après activation thermique $\sigma = 3$ mm avant séchage $\sigma = 8\text{-}9$ mm

FIG. 4-6b — Produit mis en forme par *oil-drop* (catalyseur TCC).



4-5b — Machine HUTT (à extrusion).

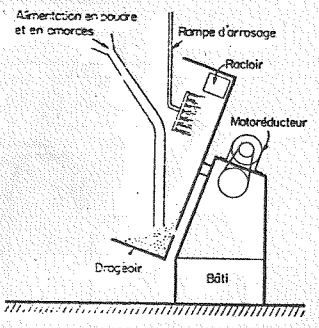


FIG. 4-4 — Schéma d'une installation de dragéification.

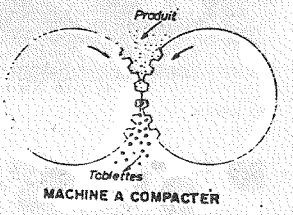


FIG. 4-5a

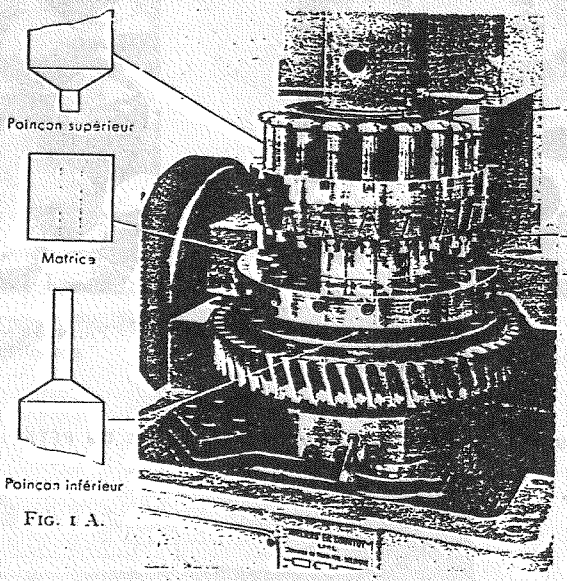
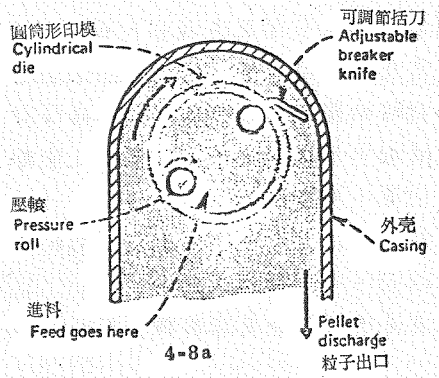


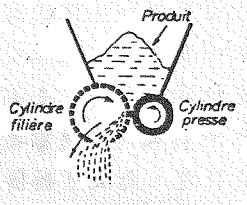
FIG. 1 A. FIG. 1 B.

FIG. 4-7 — Pastilleuse. Schéma de principe de l'outil de pastillage.

FIG. 1 B. — Pastilleuse rotative industrielle (le dispositif d'alimentation en poudre a été enlevé).

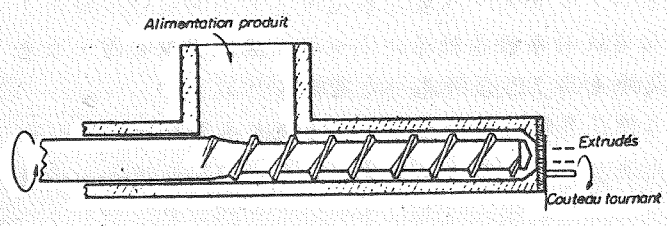


4-8a



MACHINE GA 65
ALEXANDER - WERKE

FIG. 4-8b



EXTRUDEUSE A VIS
(MONOVIS)

FIG. 4-9a

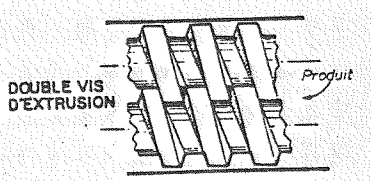
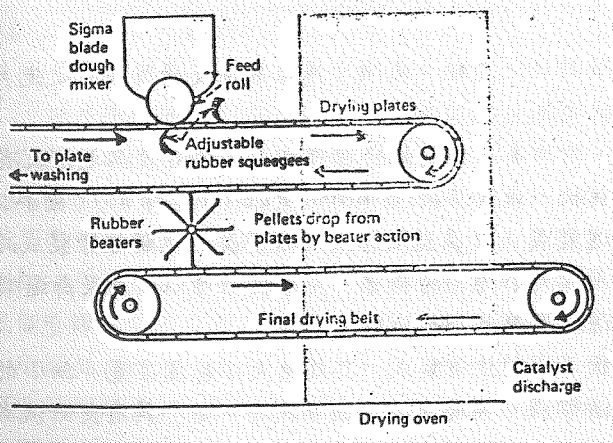
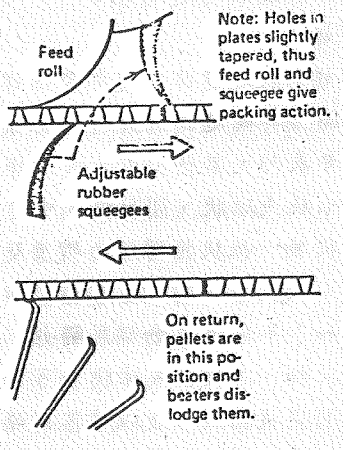


FIG. 4-9b

4-10





4-4-2 製程步驟次序

應用任何一種前述三種製造方法，其生產步驟均大同小異，有所差異僅為製造步驟次序之不同。每一項製造步驟對于終產品均有影響，因而整個製造過程，必須謹慎處理。例如：以浸漬或摻和法製造鎳鋁氧觸媒，首先需獲得具有適當特性及化學性質之鋁氧粉。此種鋁氧係自某類鋁塩溶液中凝固而得，如鋁酸鈉或一種酸性塩類，如硫酸鋁。凝固後，予以充分洗滌，以除去不必要之成份（鋁酸塩中之鈉或所用溶液中酸之陰離子）。接着乾燥，使鋁氧具有適當之物理均勻性，以利進一步各項處理。

以浸漬法製造，鋁氧可藉擠壓或壓錠方法，製成圓柱型或球型（珠型）形狀，如以摻和法製造，則所需之金屬塩類，需在成形步驟以前，先與鋁氧混合。

以浸漬法製造，已成形及活性化之鋁氧需浸漬於所需之金屬溶液裡，然而，如以摻和法製造，則先加入金屬成份後再成型。

對上述兩種製法而言，均需乾燥程序，接着以某些方法除去來自金屬塩浸漬溶液，或自已摻和之混合物中，除去不必要之離子。此項步驟有時在最後活性化程序前，可藉選擇適當之金屬塩類，以熱分解方法達成。

共同淅凝法與含浸法或摻和法製程十分相似。以製造觀點而言，共同淅凝法歸併了上述兩種製程中之多項步驟，一開始它就將每種原料混合在一起，然後予以凝固，原來所需二次洗滌及乾燥步驟（指載體及終產品）已合併為一次省事不少。

但共同淅凝法亦有難題，為在二種或多種成份存在時，其淅凝速率各不相同，因而對於母液濃度之控制較難。再者，用洗滌方法以除去不必要之離子，而不致損失一些凝固物中之必要成份，亦常難如願。

選擇一種製造方法，不應僅以最少之生產步驟為選擇依據。操作簡易的一種製造方法，有時引起更多之困難。生產問題與其流程圖上之顯著優點係無關連。

更重要的是，即使前述三種方法皆可製得化學成份相同的產品，每一種方法製造的觸媒終產品，其物理或催化性能將有顯著的差異。雖然觸媒可以其製造方法來分類，唯其實際製程之選擇係在實驗室中建立的，實驗工場 Pilot Plant 乃是決定如何生產一種符合所需性能觸媒之地方。

4-5 觸媒成形

觸媒形狀之選擇，大都受觸媒物質特性之支配。此項考慮經常在反應器設計之先，亦在理論上其被認為係最適的觸媒形狀之先。

參考表(一)，某些型式之成形操作，對所有三種觸媒分類都相同，觸媒產品之形狀有粒狀、珠狀或球狀、圓柱狀、中空圓柱狀，或蜂房狀(monolithic Pieces 單石蜂巢)（圖4-2）

4-5-1 粒狀物—粒狀物係經由研磨及篩選製成。許多天然粘土、矽膠及其他觸媒皆製成此種形狀。粒狀物一詞，通常指像碎石屑般大小均勻的物質，其粉狀物可以研磨及篩選製成。例如：早期之流動媒裂觸媒，即係以研磨大型粒狀觸媒製成。

4-5-2a 球狀物—珠狀物或球狀物可由多種不同的技術製成，其規格大小範圍亦寬。細小的珠子可將漿狀物或溶液以噴霧乾燥方法製成。其終產品為微球狀物。由於具有良好流動性質之一般特性，有時噴霧乾燥法亦用來生產一種產品，作為另一種型式成形操作之進料，以利操作。商業上，微球狀物之最著名例子，即係F.C.C.觸媒。目前，皆以噴霧

乾燥法製造。許多應用於流動媒床之其他觸媒，如丙烯腈製造觸媒皆係以此種技術製造。（圖4-3）

4-5-2b 另一種球狀物成形技術，係應用一種傾斜的轉動缸或鼓。將粉狀物及各種不同的添加劑注入轉動盤缸，即引起搓湯圓作用。依照轉速及傾斜之角度，產品有粗細不同的分別、大小劃一的球狀物，即自轉動缸之底邊溢出。（圖4-4）

亦可以擠的粒子加以塑造，在轉動鼓內將擠壓圓柱物予以滾動或轉動，使其成為球狀物或半球狀物。由此類型式操作所製成之產品，除非擠壓物進料之長度，係經謹慎地控制，一般皆為橢圓形。

4-5-2c 自溶液中使其凝固的當口，亦可製成球形物。因為下降之液體因表面張力而形成小滴，而使此項技術變為可行。在液流離開噴嘴之前，於液流中加入凝固劑，在小滴下降或上昇的路程中凝結，自然成球形固體，但要控制固體凝固之時間。（圖4-6）

4-5-2d 球狀物亦可以壓製煤球之技術做成。這方法係用兩個轉動輥轆，其表面具有一系列相互配合之半球形凹穴，粉狀物加粘合劑後注入兩個輥轆中間，對壓成小球或丸粒。此種對壓的小球，常可在合縫處看出界綫或少些凸緣，可以區別出來。

4-5-3a 圓柱狀物—大多數觸媒之形狀皆為圓柱形，可以數種不同之技術製造。其中一種為壓錠—用一種製藥丸機器製造—產品甚是均勻。其長度與直徑之比，可以注入印模裡之粉料量及設定機器之壓緊程度來控制。設定壓緊程度可控制產品之密度及硬度。注入壓錠設備粉料顆粒之粗細及其水份之含量，必需小心予以控制，以確保印模良好連續操作程序。由于此種型式設備係以機器速率或每分鐘壓錠量多少而訂等級，其對於製造業之一般缺點，係用以生產小尺寸之錠劑。例如：機器由生產 1/4″ × 1/4″ 錠劑轉換為生產 1/8″ × 1/8″ 錠劑時，其生產量將減少約 87 % 。因此，生產產率低之觸媒時，廠商的成本提高。（圖4-7）

製粒時要加入少些粘合劑和潤滑劑，粉末在研拌時加入 1 ～ 3 % 硬脂酸，可溶于乙醚後噴入以便混合均勻，粘合而兼柔勒作用的有澱粉、糊精、樹脂和瀝青，以後在焙燒時會碳化，為耐高溫，可用無機粘合劑。

新式的壓錠機轉盤上有 10 ～ 40 個冲摸，依次輪流操作，壓摸的壓力為 10^2 至 10^4 Kg/Cm² ，摸盤迴轉的很快，週邊速度為 10 ～ 100 m/min ，通常每小時可生產 4×4mm 約 0.1g 的粒子一萬至二十五萬個重約 20 公斤。

生產中空圓柱型觸媒，為錠型觸媒之一種變化，此型產品有時具有減少散裝密度之優點，及單位體積較多之觸媒表面積。

4-5-3b 製造圓柱型小球之另一種方法為擠壓法，此法為觸媒製造者最常採用之方法。一般常用的有兩種型式之擠壓器。一種稱為″孔筒輥壓機″（圖 4 - 8 ）。此種設備基本上包括一個轉動的圓筒形印模，直徑有數英尺，其上鑽有數千個一定尺寸之洞孔。一個或數個壓輥安裝在印模內面，粉狀進料被注入位置上之洞孔內。每轉動一次，進料即被壓入印模洞孔內，而在另一邊刮下該等圓柱形擠壓物。一柄刮刀安裝於印模之外緣，刀離筒面的距離可以調節，以便擠物自轉動圓筒之表面刮落時，切斷擠粒的之長度，以達控制之目的。觸媒之長短，亦可進一步以篩選或他種事後之分離方法，予以控制。

以此種技術製造顆粒，若減小顆粒之直徑，對其生產能量降低很有限。因為減小顆

粒之直徑，其印模內洞孔之數目可以增加，與壓錠機器相比較孔筒輥擠壓機具較高之生產能量。

（有關孔筒輥壓機之一項有趣事件，即此種機器係首次應用於動物食物處理工業，以製造粒狀家畜飼料，於一九五〇年代早期至中期，方被應用於觸媒工業）。

其他常用之擠壓器為螺旋桿型或螺絲型，此種機器有各種不同之型式，可廣泛的應用於陶土管、塑膠管（如花園裡用的水管）、橡皮產品或觸媒等，幷有單螺旋及雙螺旋型式設計，平直型或空隙逐漸變窄少之筒擠壓器，有稜綫或平滑之筒擠壓器，具有水套之筒擠壓器，水冷式螺旋擠壓器，以及其他變化之型式。除此以外，還有許多依照底部直徑及螺距大小之螺旋及不同螺絲型式設計類別。有時使用二個串聯之單螺旋擠壓器較為有利。在兩個螺旋擠壓器中間，設置一真空室，第一螺旋擠壓器主司初步壓緊及控制進料速率，中間之真空室作為進料進入第二螺旋擠壓器前之脫除空氣器。有些物料使用此種機器，可製造高密度及堅硬之觸媒。（圖4-9）

若保持一些各種不同洞孔直徑之印模庫存量，則螺旋擠壓器可相當容易地變更擠出物之直徑。假如印模能設計成近於其相同開口之橫截面，而能保持其機械強度，則生產較小直徑之擠出物幷無多大困難。使用螺旋擠壓器以產生足夠高之壓力，來抵抗印模內部表面發生之模面凸出及拉桿斷裂是可行的。

由螺旋擠壓器控制擠出物之長度有好幾種方法。其中一種，特別對於小直徑之物質（1/16 吋），係簡單地讓擠出物本身自行斷裂掉落在輸送帶上，接着再予以篩。若用刮刀有各種不同的機械排列方式，有的垂直的對着轉動的擠模外部表面，有的幾乎與模口表面齊平。擠模必須以高速轉動，以便將擠出物切割成其長度與直徑之比為2：1。再者，各種型式之擠出器，均欲儘可能的生產長度與直徑之比愈大之產品，因為如此可以減少碎屑所佔之百分率（由切割動作而產生的），此等碎屑必需回流再製或予以丟棄。此一目標，通常與觸媒使用者之意願相違，彼等需要適當的長度與直徑之比為1：2之顆粒。

切割擠壓物成適當控制之長度，顯然為一機械問題。其完美與否受被處理物料之粘性學（Rheology）及所獲得之擠出均勻度之影響。有些物質切割得整潔，有些則趨向破裂及產生凹凸不平的末端，又有些則粘着於切割刀刃上，致無法切割。

對於每一種單獨處理之物質，擠壓方法本身即係一種範圍很廣之試誤方法的發展。就以混和揉捏之時間及物質之型式而言，進料之調配施工情形能影響其可擠壓度。原則上，每一種被處理的物質，皆可有一種最適之擠出器設計。但是，觸媒製造者在有限度添置設備下處理物料之困難，幷受總轉變度，螺旋與模頭之設計，及轉動速率等之限制。製造者可藉稍微變更配方，調節混合時間及添加擠壓輔助劑等，以改變物質擠出之特性。所有這些變數，均能影響擠出之速率，成品之物理或觸媒性質，且尤以後者更形重要。

4-6 觸媒製造者具有各種不同的成形技術及各種不同成形印模，幷能生產指定產品，事實上，各種生產方法幾乎完全受組成物質之粘度學所支配。有些物質可將其製成球狀物，但不能以擠出法製造，有些可以孔筒輥壓機製造，但不能使用螺旋擠出機。有些可製成均勻之錠狀物，唯幷非所有之物質皆可製成。

各種成形技術簡表，請參考表(二)。

典型製造技術—表(二)

A．成形方法

方　　法	用　　途
製成球型法	自動流出控制觸媒
	球狀裂解觸媒
擠壓螺旋法	高嶺土裂解觸媒
	脫硫
	重組
	各種鋁氧載體
轉動印模法	各種鋁氧載體
鑄造法	合成粒狀裂解觸媒
噴霧乾燥法	流動裂解觸媒
壓模法	各種鋁氧及矽氧鋁氧載體

B．添加特性成份

含浸法	載體上之非貴金屬
噴霧法	載體上之貴金屬
摻和法	具有不同基質物料之非貴金屬

4-7　製造方法之開展

由於有這麼多的變數，在執行試驗生產以前，研究可行的製造方法之規模，宜儘可能的小，純然係為減低成本及物料之浪費。

一個具備良好設備之觸媒研究實驗室，設有各種不同型式之小規模裝置，在決定何種製造方法最有希望這一點，已成為一種無價之寶－工具。此種實驗室不僅可以試驗製造技術，亦可評估產品之物理性質。在此可研究各種不同之製造方法，最後終將引導至設廠生產之途。這種實驗室之另一種功用，係為市場評估及試驗所擬推銷的觸媒樣品。

即使在初期研究階段，變更產品係一件昂貴、耗時、試誤方法之工作。小規模試驗期間，與整日生產，停車更換印模減至最小限度，及產製合格產品之每小時生產數噸之大型工廠之間，其差距極大。

有時所欲組成之物質，其特性很特殊，它不適用於所有傳統的製造方法。在一九三〇年代末期，首次合成矽氧鋁氧固定媒床裂解觸媒發展期間，發生過一件案例。其最後使用之製造方法，為一種連續鑄造技術（參見圖4－10），這套設備在各方面都與傾注奶油於小餅烘乾焙盤裡，極為相似。一串連續之盤子，每一邊皆以鏈條帶動，形成一條環狀的帶子，每一盤面均被鑽成口大底小逐漸收縮之洞孔（參見右圖上）。此等洞孔於通過輥滾上一層矽氧鋁氧漿狀物之進料輥子之下方時，被注入進料。盤子兩面，以固定之橡皮刷把擦拭清潔，然後已注入進料之盤子進入乾燥爐。於乾燥期間，在承料洞孔裡之

物質獲得熱量，脫水引起微量縮小。在環帶回程時，錐形洞孔則倒轉過來，洞孔口大的一方向下。已經乾燥之小粒，受到適度的敲擊，即輕易地自洞孔落下來。

4-8　原料與製造方法的選擇

製造觸媒涉及溶解、凝固、過濾、離心、乾燥、浸漬、煅燒、離子交換、結晶，以及其他單元操作。于流程圖上，在何處應用這些單元操作中之任何一個單元，主要係按照所欲製造觸媒之特性及所用之原料至某些範圍而定。

購買這些氧化物，係以天然的形態，且符合所需之純度者，其可能性很小。而且，即使有，也絕不易找到具有所需之活性觸媒表面，所需之表面積，及適當之孔隙結構。

合成觸媒或觸媒載體，必需自金屬塩類開始製造，并由此製成終產品。再者，此等塩類需具有優良之水溶性。因為觸媒最後將構成氧化物，在洗滌、凝固、或熱分解製程中，金屬塩之陰離子應可立即被移除。最後，以經濟觀點而言，選擇較普通且商業化之塩類，是很重要的。

這些限制局限了選擇原始原料之自由度。因為，某些較普通之觸媒金屬，如鎳及鈷，其立即可獲得之水溶性塩類，為硝酸塩外，硫酸塩及氯化物。碳酸塩類亦為可立即取得之塩類，但比較上係非水溶性的。但若以氨混合溶於水中，碳酸塩亦能溶解，一如一些其他較貴重不溶性之化合物一樣。

在製造過程中，碳酸塩及硝酸塩兩者均可以熱分解。若使用硝酸塩，則需滌除烟道氣中氮之氧化物，或以其他方法處理此等氣體。

相反的，氯化物及硫酸塩必需以洗滌去除，并在排除廢水之前，予以回收或分解。

其他一般觸媒物質，可自鈉塩形態中取得。最著名之矽氧膠，即係取自矽酸鈉。鋁氧可以鋁酸鈉或一般酸性塩之形態而被溶解。一種常用之方法，係以矽酸鈉及鋁之酸性塩，如硫酸鋁，用凝淅法製成矽氧鋁氧結合物。按照所使用溶液之濃度，凝固之膠質可含高達 90 % 之水份，及自反應中所生成之大部份硫酸鈉。然後，需要充份洗滌及過濾，以去除這些雜質，并在廢水排放以前，這些雜質必須再予清除。

4-9　繼續前述矽氧－鋁氧之例子，數種選擇方法可供去除無用的鈉之化合物。如果在凝固後予以洗滌，大量之自然膠性物質，必需要予處理。首先膠質中所含之大量水份，可在乾燥步驟中除去，然後再洗滌多孔性矽氧鋁氧凝固物。依照所選之原始原料及其凝固條件，如與其他方法相比較，以一種方法清除雜質至所需之標準，是很困難的。且所選用之方法，對于觸媒之最後性質，如孔隙之大小，密度，及成形後之硬度，均有很大之影響，因而有必要被迫接受更為困難之處理方法。

4-10　活性化

參考第二表（一般裝造方法），所有製造方法至某一階段皆包含一項活性化步驟。在該項步驟中，觸媒之表面積，平均孔隙尺寸，及活化位置等皆顯示出來或使其容易達成。天然觸媒，如活化粘土，以除去其水化作用之水份而顯示出其孔隙結構，此等水分子為矽氧鋁氧整體結構之一部份。合成觸媒或載體，在其結構中此種化學結合水之排列（如在鋁氧水合物中），及其在活化步驟中之脫除，而剩下高度孔隙之殘餘結構，皆很相似。（在活性化前之上游處理，無論其原料為晶體或非晶體，一般旨在建立所需孔隙大小範圍分配形態）。

活性化時常在溫度600°F至1600°F範圍內，用加熱方法完成，但幷非經常如此。在空氣中加熱處理，可導致被處理之物質具有最大可能表面面積之產品。

增加處理次數及較高之溫度，可達到減少表面積及增加孔隙之尺寸，顯然係由于較小孔隙其細胞壁崩潰所致。改變空氣中水蒸汽之含量，可用來在較低溫度下達到此種效果，較使用空氣活性化所需之溫度要低。

流動裂解(F.C.C)觸媒僅需局部活性化狀態下交貨。大部份輸入反應系統之流動裂解觸媒，其揮發物含量約為12％（重量百分比），但是由于新鮮觸媒係直接注入溫度為1,150°F或更高之裂解裝置再生器內，其所含揮發性物質在相當短暫之時間內，均被充分地驅除，以達到完全活性化。流動裂解觸媒製造商選擇此種販買途徑，以減低成本因而煉油業者之觸媒費用降低。因為若在觸媒工廠使用高溫煆燒裝置，其成本將是已存在於流動觸媒裂解工場再生器煆燒裝置之兩倍。

4-11 含浸

含浸有兩種基本方法，較著名的有所謂"浸漬或浸透"技術，係將基質即載體浸入于浸漬塩之溶液內。控制之變數有時間與溫度，以及溶液之酸碱度。由于載體在其孔隙結構內，吸收溶液有一定之容量，因而溶液之濃度可決定載體吸收金屬塩數量之多寡。

接着為瀝乾溶液過程，然後為乾燥及去除陰離子步驟（除去Cl^-、$SO_4^=$、NO_3^-），以至製成觸媒成品。金屬塩類之選擇，有關其成本，溶解度，及分解之難易等，對以含浸法製造觸媒特別重要。

在含浸方法中，如尼文斯頓(LIVINGSTON)所述，控制最後金屬濃度之能力，較下文討論之噴霧技術，有欠確實。

含浸法塩類之選擇，不應忽略浸漬時間及溫度，皆為其重要之控制變數。例如：若浸漬之溶液係高度酸性的，則將侵蝕載體之表面（如鋁氧），而改變了所需之孔隙結構。此外，使用某些觸媒，可以控制金屬塩對成形載體之滲透程度，因而生產一種觸媒，被浸漬之金屬塗布於其外圍或均勻的擴散在其整體。

其他之主要浸潤方法為噴霧技術。在此方法中，載體之溶液吸收度係預先決定的，然後，一定量之載體，以一定量已知濃度之溶液噴霧灑其上。如前所述，此種方法可以較浸透方法更為精確地控制着觸媒之全部成份。因此，當處理具有相當價值之金屬時，該種方法特別具有吸引力。

噴霧技術不僅在金屬濃度方面，改進了其總精確度，且能生產一粒粒均勻浸漬之觸媒。

在浸透製法方面，所討論之其他事物，亦與噴霧浸漬法有關，如特殊金屬塩之選擇，浸漬時間及溫度，觸媒最後製程，對於乾燥及活性化或酸度調節，一般均相同，與所選擇之浸漬方法無關。

4-12 自製或採購

自行製造或採購之第一個考慮因素，為一種觸媒及其製法對各競爭者而言是否具有顯著之經濟利益。若答案是肯定的，則發展者必須決定，究竟獨自保有該種觸媒及其製法在國內使用，或自由的提供專利權給工業界。選擇後者可增加觸媒產量，且影響到其生產成本。無論那種情況，觸媒發展者對其技術之保密，專利權之保護必定十分關心。

若發展者覺得本身無法經濟地生產該種觸媒，其唯一途徑只有依賴與外界製造商之保密合約，以保護其專利技術。許多石油及化學工業界之實例，說明了具專利權之觸媒，可由具規模之製造商生產，而不致侵害其專利權益。

新觸媒之年需求量，為另一項之重要考慮因素。許多大型化學操作工廠，其每年需求量不會超過十萬磅，甚至對擁有多座工廠之製造業者，其每年需求量亦不會超過五十萬磅，或一天1,350磅。設計此種相當低能量之觸媒製造廠，可能需投資很多。按照所牽涉之製造過程，投資總額很易超過一百萬美元（廠區以內）。由于每天生產1,350磅（0.614噸）之工廠，所需之操作員工，機械員工及管理人員等，其數目一般與五倍於該廠產能之大型工廠，大約相同之事實，如此低之生產能量，必導致高昂之生產成本。

因此，在考慮是否自行製造觸媒方面，化學製造業者必須決定究竟採取低能量生產，仰或裝設較大規模之設備，每年僅作短期操作。因為最小標準規模設備之產量，亦還超過為滿足觸媒需求量，所需要之生產能量，故而較大之工廠為其唯一可能選擇。如與實際需要之設備規模相比較，此種較大之工廠設備可降低直接生產成本，但其資金之固定費用、稅捐等亦比例增加，因而其生產觸媒之成本，不見得較使用較小之設備而有所改善。

化學公司考慮訂製由外界公司生產之觸媒，可能亦將考慮到，或者在緊急情況時，如立即需要更換反應器內的觸媒。如遇到此種情況，觸媒製造商不是因為變更不同的觸媒生產程序而延誤時日，或者即是由于對另一家公司之生產承諾，不可能處於立即增供之地位。若已經選擇了外界觸媒製造商，防衛此種可能性之唯一途徑，即係在手邊保有新鮮備用觸媒。此為許多公司之一般可行方法，設若備用觸媒係相當的廉宜，亦不需長期儲存，則不致積壓資金。

一家公司曾發展出其自己之觸媒製造方法，無疑地具有一群熟練的觸媒研究人員，但常常缺乏有足夠經驗之人員，將製造方法轉變成實際之生產操作。一般多與石油及有機化學工廠，其製造技術與操作型式常有差異，用以生產觸媒之多數設備，其與礦品製造工業，及化學製造工業比較前者更為接近，因而化學公司之技術人員對涉及製造觸媒之生產型式，不一定熟悉。對於製造觸媒專門技術之長期而昂貴之訓練期，係有必要。

4-13 本章結論

非勻質觸媒之形狀與尺寸，及其成形之機械方法，常受觸媒本身之物理及化學特性所支配。因此，觸媒製造者必須具有廣泛之各項設備，以生產各種觸媒。

製造觸媒確實僅有三種基本方法，所有方法均涉及成形操作，純化步驟，乾燥及活性化。此等單元操作提供觸媒製造商應用多目標大規模設備之機會，及因此而滋生之經濟制度。

非勻質觸媒為無機物質。獲得低成本原料之範圍很狹。自觸媒製造期間，所產生之廢液中回收無機塩類，又增加了一筆可觀之費用。專業之觸媒製造商，設置各項設備，以處理這些情況，較一家化工廠計劃生產一種觸媒以供自用，實處予較有利之地位。

參考：In House, Comparison with Catalyst Purchase, by Higginson of Air products CE 1974
Proced'es De Mice EnForme Des Catalyseurs by ph Courty et P.Duhaut of IFP 1974

第五章　重要觸媒的發現和生產背景

5-1氨合成觸媒：氨合成觸媒是最早大規模使用的觸媒，1901 年時發現將氮與氫通過 1000 °C高溫的鐵會產生微量氨，南思德和哈巴先生(Nerst & Haber)異想天開欲以人工方法固定空氣中的氮來製造肥料，可富裕德國，他們研究這個反應的化學平衡熱力學與反應速率，從理論上求改進，果然有二大發現和一個結論(一)因一分子氮與三分子氫合成二分子的氨，體積縮小所以加壓對反應有利，(二)反應放出熱，故低溫有益於產品氨的濃度，但低溫反應速度慢，製造方法不經濟，結論要找出一種觸媒，在較低的溫度發揮催化作用，則反應生成氣體內氨的濃度得以提高，幻想竟得成為事實。

那時白金已用來催化 SO_2 和空氣中的氧使產生 SO_3，工業上已開創接觸法製造硫酸，和利用白金網使氨氧化製造硝酸，所以哈巴先生乃從貴金屬中物色，他發現了鋨、鈾、和碳化鈾為優良觸媒，使用鋨在 185 大氣壓、550 °C溫度下，反應氣體中有 8 % 的氨，較之早先的錳觸媒在 50 大氣壓，685 °C 能得氨 0.9 % 大有進步，該研究工作獲得 Badisch Aniline & Soda Fabrik (BASF) 公司的支持，由 Mittasch先生指導實驗，在 1909 至 1912 年間，使用二十餘台高壓循環反應裝置，試驗了 2,500 種觸媒，偶然間發現某種鐵礦竟有最佳的效能，又發現若干化合物雖微量，對觸媒的作用有逆效果，也就是中毒現象，反之某些化合物又有加強的效應。

5-1-1 由是Mittasch發展出鐵觸媒，是加入少量鹼金屬例如鉀及兩歧性氧化物例如氧化鋁或氧化矽為助劑，稱為〝雙重促進〞(Doubly Promoted) 觸媒，六十年來不斷的研究改良，目前最佳的氨合成觸媒仍然是最早出現的鐵，不過加入了第三種促進劑，鹼土金屬的衍生物，下邊是當初研究結果很有趣的二個表：

表一　加入單一助劑的鐵觸媒其活性與穩定性

助促媒2 %，壓力 30 大氣壓，溫度 450 °C，空間速度 5000 hr^{-1}

（計算反應達到平衡時，出口氣體中 NH_3 濃度 5.86 % 〜理論活性值）

助 促 媒	無	K_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2
開始時活性	4.7	2.8	3.9	4.7	4.9	4.9
加熱以後	2.0	2.9	3.0	4.6	4.3	4.7

表二　雙重助劑的鐵觸媒其活性

助促媒用量見表，壓力 30 大氣壓 溫度450 °C，空間速度 5000 hr^{-1}，理論活性值 5.8 %。

助促媒	無	1.01% Al_2O_3	0.35% K_2O 0.84% Al_2O_3	0.6% ZrO	0.96% K_2O 2.76% ZrO_2	0.51% SiO_2	0.57% K_2O 0.75% SiO_2
活 性	4.7	5.0	5.8	4.9	5.4	4.7	5.3

5-1-2 再看目前所用的氨合成觸媒，仍以 Fe_3O_4 磁鐵礦還元製成，據 ICI 35-4 觸媒透露，內含 0.8 % K_2O, 2.0 % CaO, 0.3 % MgO, 2.5% Al_2O_3 0.4 % SiO_2，另有微量 TiO_2, ZrO_2 及 V_2O_5，藉着 X 光繞射分析法和電子顯微鏡等的研究，學者們對助促媒的作用有了解釋，說法是磁鐵礦 Fe_3O_4 的結構與尖晶玉 (Spinel) $MgAl_2O_4$ 相似，氧離子成立方晶格排列，在各層的間隙 (interstices) 分佈着 Fe^{++}及 $^{+++}$ 離子。

當還元時從 Fe_3O_4 粒子的外緣開始，原來溶解的 Al_2O_3 及 MgO 從固體溶液中跑出來分離進入鐵結晶粒間的孔隙，干擾了結晶的繼續長大，這情形在製造觸媒，還元時和日後使用中都發生作用，所以鐵結晶粒就非常小，約在 200 Å 到 400 Å 之間 (例 ICI 35-4 觸媒)，而孔隙 (Pore 原來氧佔重量 27.6 % 今已跑掉騰出空隙) 的大小亦不相上下，於是得到還元後觸媒的表面積高達 15-20 m^2/g，比起未還元前的結晶表面僅 1.0 m^2/g 差別極大，助促媒 Al_2O_3 等幫助形成大面積並繼續維護，不加助劑還元而得純鐵的表面積低於 1 m^2/g)，當然 20m^2/g 的表面，Al_2O_3 亦佔了 2.5 %，遮住了鐵表面，同時亦擋住反應氣體進入觸媒內部的孔道，所以用量不宜過多。

至於 K_2O 在製造觸媒融熔的過程中，並不溶於磁鐵礦中，有的與過量的鋁氧和矽氧作用生成玻璃狀的鋁矽酸塩，存在磁性氧化鐵結晶間，這些玻璃狀物當還元時不起變化，故無助促進功能，有的 K_2O 與氧化鐵作用成為肥粒鐵化鉀均勻地分佈在 Fe_3O_4 結晶間，當還元時產生鉀，均勻地存在鐵粒空間中，加強了觸媒作用。

氧化鈣和其他塩基性助觸媒 (MgO 除外，因溶于磁鐵礦) 先與矽氧及鋁氧作用生成玻璃狀鋁矽酸塩與少許肥粒鐵化鈣，使 K_2O 有機會與鐵作用，或許因此 CaO 增強了 Al_2O_3 的穩定鐵表面積作用，避免鐵粒燒結，亦使觸媒更耐硫和氯不致中毒，若干過量的 CaO 溶解于磁鐵礦中，這趨勢當磁鐵礦含亞鐵高時，即鐵 / 亞鐵小于 2.0 時更顯著，在這種情況下迫使鉀與石英 (氧化矽) 作用變得不活潑，于是得到低活性的觸媒，這也說明了一般公認 大都數製成活性強的觸媒從鐵 / 亞鐵比率超過二的磁鐵鑛製成。

石英和其他酸性化合物常以磁鐵鑛的不純物存在，而有中和 K_2O 及 CaO 的鹼性，故有穩定觸媒的作用，一如 Al_2O_3，含 SiO_2 量多的觸媒較能耐水的毒化和不易燒結，各種添加劑之間是一種搭配的平衡，製造程序中的每一細節都有影響，例如：融熔後的冷却速度關係觸媒晶體的結構。

5-2 一氧化碳轉變為氫的 Shift 觸媒 製造氨的原料氫和氮，早期較大規模的生產方法，乃取自發生爐氣和水煤氣，其中含有 25 % 及 50 % 的 CO，怎樣將它轉變為 H_2，是藉着下列的反應。

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -9.84 \text{ Kcal}$$

適合這類反應的觸媒需有選擇性，因氫和一氧化碳會生成甲烷，和在低溫時的活性，因為放熱反應，以週期表第一族元素和第八族的氧化物與硫化物為宜，很巧的又選上 Fe_2O_3 而還元成 Fe_3O_4，但加入 Cr_2O_3 為助觸媒，故為棕色，Fe_3O_4 遇到煤氣中的硫化氫等會變成 FeS 仍是很有效的觸媒，為它的優點，但 Fe_3O_4 需在溫度 350 °C 以上才有活性，溫度高反應式向右就不能完全，為製氨方法的改進要求更澈底的除去 CO，所以又找到銅觸媒，在 250 °C 以下就有轉度 CO 的作用，但銅較鐵貴又怕 H_2S 中毒，結果將

二者串連，接力反應，前者稱為高溫 CO 轉變觸媒(HTCO-shift catalyst或CO normal shift catalyst)後者稱低溫轉變觸媒(LTS-catalyst)。

抗戰前永利公司的浦口硫酸鉀廠從發生爐氣和水媒氣製氨，據韓維邦先生告知，CO轉變觸媒是國內自己製造的，由此可見我國在四十年多前早已有自製觸媒的能力，而且十分成功。

5-3 水蒸氣重組觸媒 因進料的不同，Hydrocarbon reforming catalyst，又稱 Steam reforming catalyst有三種，以 ICI 公司的產品為例。

觸媒號碼	功　　用
57-1	天然氣和甲烷在壓力至少 30 大氣壓，溫度 850°C 以內，和水蒸氣首次反應用(Primary reforming)
46-1	甲烷以上的烴，一般為石油腦，在壓力 30 大氣壓以上溫度 850°C 以內和水蒸氣首次作用
54-2	首次反應後的氣體在 30 大氣壓力以上，溫度 1300°C 以內與水蒸氣反應

他們的組成

組成%	57-1	46-1	54-2
NiO	32	21	18
CaO	14	11	15
SiO_2	0.1	16	0.1
Al_2O_3	54	32	67
MgO	—	13	—
K_2O	—	7	—

觸媒中原為氧化鎳，使用前以水蒸氣與氫來還元，依據反應平衡數據，合適的水蒸氣與氫的體積比為 10:1 ，不可更高，還元後含 Ni 14% - 25% ，觸媒呈綠色，担體需耐高溫(較其他反應高出 200 - 300°C)又在高的水蒸氣和氫分壓下，所以需要特別好的穩定度，氧化鋁和氧化鎂可耐 1500°C ，氧化矽有裂解的作用，除處理石油腦需要外，含量儘低為佳，與鎳同族的鈷和貴金族 Pt,Pd,Ir,Rh,Ru 雖有更佳的活性，但因價貴，且觸媒容易積碳而使活性降低，故均不用。担體一般製成圈狀，物理強度要高，故加入無機粘結劑避免矽酸塩而用鋁酸鈣，担體含浸鎳溶液後乾燥，烘焙後還元，生成鎳結晶粒約 1 微米大小，表面積為 $0.5m^2/g$ 。

觸媒使用時，進料中不可含硫化物，否則失去活性，因生成 NiS ，欲恢復活性可停止烴進料，而單獨讓水蒸氣通過觸媒，反應如下：

$$NiS + H_2O \longrightarrow NiO + H_2S$$ 接着再用氫處理

$$NiS + H_2 \longrightarrow Ni + H_2S$$

如操作得當，觸媒壽命無限，某廠的觸媒已使用 18 年以上。

5-4 氧化鋅脫硫觸媒：進入 CO 轉變加熱爐的烴氣，必需不含硫化物，所以先經脫硫處理

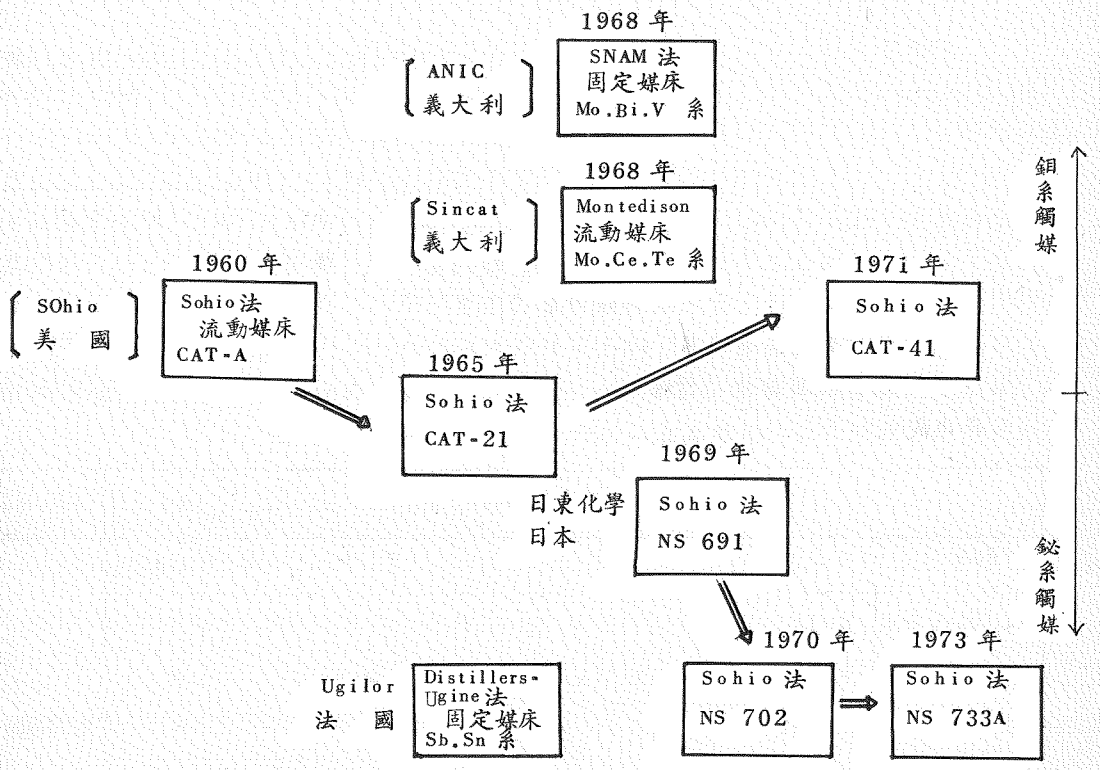
，氧化鋅能與 H_2S, COS, CS_2 等作用而生成 ZnS，等到飽和後可再生而一再使用，故嚴格的講並非觸媒，祇是製造過程經過活化處理，ICI 的 32 - 20（1960年）呈黃色含 ZnO 95%，在 400 °C 左右作用，以除去天然氣中的硫化物，但對有機硫化物，二硫化合物，尤其是噻吩無能為力，在失效前所吸收的硫量，因粒子粗細有上下，1/8 ～ 3/32 吋丸粒的含硫 9 ～ 10 %，較小的 1/16 ～ 1/8 吋再生前可含硫達 15 ～ 16 %，而理論值為重量的 30%，多年來改良的觸媒 5/32″ø 者 100 Kg 可吸收硫 39 Kg，合 28.06 % 與理論值極為接近，玷污的觸媒可通空氣焙燒而再生，溫度不可太低，否則硫化鐵不起氧化，天然氣在脫硫中途不可混入水蒸氣，否則脫硫作用倒行

$$ZnS + H_2O \longrightarrow ZnO + H_2S$$

H_2S 隨天然氣進入 CO 轉變反應器使觸媒受損，天然氣或甲烷乙烷混合物，處理的溫度可在 420 °C 以上，若含有丁烷操作溫度應降低，以避免熱裂而產生煙炱，沉積在觸媒，硫化鐵在空氣中會自燃，故廢觸媒從反應器取出時需謹慎。Topsoe 的 HTZ-3 觸媒的說明書却稱無自燃性，從反應器取出時不必先行氧化。

5-5 加氫觸媒－Raney 鎳：植物油加氫硬化，裂解汽油去除不飽和烴以及苯氫化成環已烷都用 Raney 鎳為觸媒，製法一般先製成 Al：Ni 50%：50%的合金，再與濃度 25% 的 NaOH 作用洗去鋁得多孔性鎳，某種氣相加氫觸媒新的製法配方，據專利文獻所透露，先做合金係 50% Cu 40% Al 5% Zn 5% Ni 在電爐內依次加入 Zn Al Cu Ni 融熔，至 900 °C 使混合均勻，鑄成小塊，冷却破碎成 4 - 6 網目小粒，然後用理論量 1.5 倍的氫氧化鈉（ 30% 水溶液）作用 24 小時，再加熱至 70-80 °C 處理 36 小時，Al 與 NaOH 作用生成 H_2，此時反應已完全，水洗除去可溶物至洗液中性，剩下海綿體的鎳合金（殘留鋁 22%）在氮氣流中乾燥，所得觸媒活性強而機械強度高。國內有工技院金屬工業研究所及台灣香料公司製造供中台試用。67.年 10.月 1.日第八次觸媒研討會中台大馮方銓教授報告製造 A，B 兩型觸媒合金含鎳 42% 及 50% 之金相，溶解處理觸媒之 X 光繞射分析與用作酚之加氫測定活性等。

5-6 丙烯腈合成用觸媒，中化公司所用的為 Sohio 法的 CAT-41，茲將其變遷說明如下



丙烯腈合成觸媒工業化之遞變

Sohio 法觸媒的性能

名 稱	主要成份	生產1 Kg 丙烯腈 Kg/Kg			丙烯腈AN收率mol%對丙烯計
		丙烯用量Kg	HCN/AN	CH_3CN/AN	
CAT-A	P.Mo.Bi.Si	1.37	0.15 ～ 0.20	0.10	57.9
CAT-21	U.Sb.Si	1.25	0.15 ～ 0.20	—	63.4
CAT-41	P.Mo.Bi.Fe.X	1.18	0.10	—	67.4

台大李敏達教授64.65年接受國科會工程科學研究輔助，研究報告編號E204″金屬氧化物複合觸媒之研究，Ⅱ促進劑對丙烯氧化反應之活性與選擇性之影響″在 Bi-Mo 觸媒中加入 V.W.Pb.Zn.Fe. 與 Co 等作為促進劑，利用X光繞射分析觸媒之結構，並從各種觸媒對丙烯氨氧化反應之活性與選擇性，探討選擇促進劑之原則。

5-7 汽油重組觸媒：1939 Humble Oil & Refining Comp 首先啓用 hydroforming 以 MoO_3/

Al_2O_3 為觸媒，將石油腦重組取得甲苯以製造 TNT。1949 年 3 月 U.O.P 宣佈鉑重組法 Platforming，大大提高了汽油的芳香烴含量和辛烷值，使石油煉製起了大革新，一時風起雲湧，在 1951 到 1956 年間出現了 12 種重組方法，除了五種以 Cr_2O_3/Al_2O_3，MoO_3/Al_2O_3，Co_2O_3/Al_2O_3 為觸媒外，其餘均以 Pt/Al_2O_3 為觸媒祇是製造方法略有改變或再生方式不同而已，到 1966 年 6 月 Chevror 公司申請 Pt-Re 雙金屬觸媒，又引起了大風波，因性能優越，不單貴金屬鉑的用量減少，觸媒成本降低，而且活性高，穩定性好，觸媒使用壽命增長反應條件壓力溫度可降低，設備器材投資費用減少，操作更經濟，產品的辛烷值超過 97 以上，U.O.P 與 Chevron 為專利權爭訟，後者獲勝，如今製造雙金屬重組觸媒者均付給 Chevron 專利使用費，現將最近的發展和本公司所用的幾種觸媒說明如下： 環球油品公司 U.O.P. 重組觸媒發展趨勢

推出年份	系列(Series)	貴金屬含量 Pt/Re	選擇性 C_5^+/H_2 重量	活性	壽命 BPP, Mo	再生方式	本公司用於
1949 年	R-12	0.6 Pt% Re%	Base	Z	3,0.5月	半(有限度	
1968年推出	R-16	2X O	= B	Z	28,3.9	半	
	R-16G	X X		≥ Z		半	
	R-16H	0.375% 0.2%				半	第三媒組
1972年	R-20	X X	> B	Z		半/連續	
1972年	R-30	X X	> B	≫ Z	55,9.2	半/連續	第四媒組
1978年	R-18 R-50	X X — —	≦ B	≫ Z	87,14.9	半	
1979年	R-60	— —			20		

Engelhard 推出之重組觸媒

1964	RD-150	0.60% Pt	用於第一媒組
	RD-150C	0.35% Pt 0.1%S, BD=0.75 ～ 0.85	用於第二媒組
1969	E-500	Pt&Re	
1975	E-601	〃 〃	用於桃廠

5-8 加氫脫硫觸媒，加氫處理觸媒的發展，包括以礬土為担體的氧化鈷，氧化鉬，也有用氧化鎳，硫鉬酸鎳本體，硫化鎢鎳及氧化釩等，但以複合的氧化鈷、鉬在氧化鋁為担體的最成功，選擇性高，容易再生也不易中毒，如果要去除油料中的氮化物，則以鎳-鈷-鉬，或鎳-鉬的複合物承載在氧化鋁者更有效，氮較硫困難除去，操作條件若能除去氮至滿意程度亦必充分脫除硫，含鎳的觸媒一般在使用前要經過硫化的一步預處理手續，普通都在開爐時在氫流注入 H_2S 或油料中注入二硫化碳、硫醇或二甲硫醚，硫化反應放熱量很大，故要小心控制，完成活化的操作。本公司的石油腦用做重組進料，或輕油裂解原料中間油料如媒油 J.P 高級柴油等均需加氫脫硫，今後燃料油的間接、直接脫硫都會耗用大量加氫脫硫觸媒故十分值得自行研究製造，66 年度國科學曾輔助李敏達

教授作〝加氫脫硫觸媒之研究—担體助觸媒對 $CoO-MoO_3-Al_2O_3$ 活性之影響〝研究。

第五章　參考文獻

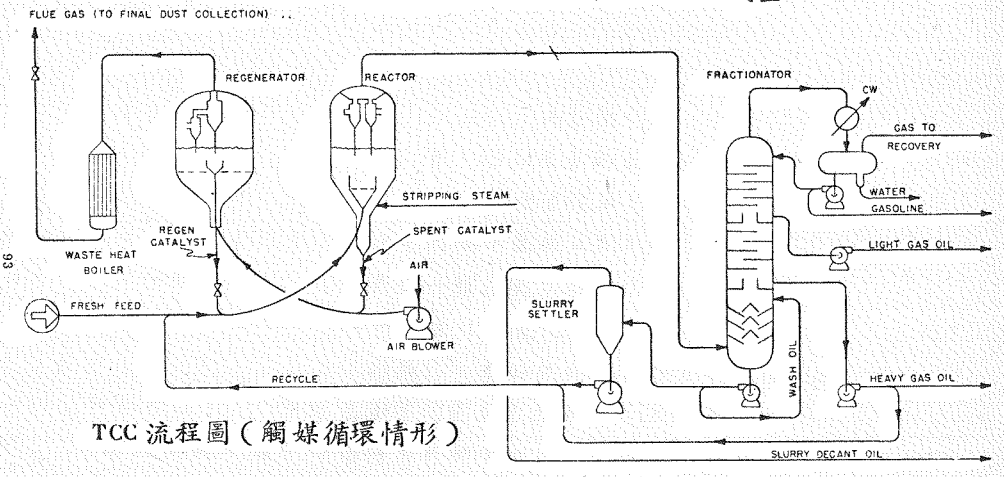
1. Catalyst Used in the Manufacture of Ammonia
   by DJ. Borgas & G.W. Bridger of I.C.I Ltd.刊Chem & Ind Nov. 19 1960 PP1426-1432
2. Catalyst Handbook , with special reference to unit process in ammomia and bydrogen manafacture. I.C.I Ltd. 1970狀元出版社
3. The black art of designing and making Catalyst,Chemtech March 1979 PP180～184
4. アンモニア合成觸媒研究の進展　尾崎萃著、石油學會誌1976年11月號
5. Steam Reforming Catalysts 1975 by J.R Rostrup-Neilsen.
   Teknish Forlag A/S Danish Technical Press Inc Copenhagen .
6. Topsoe Catalyts 1975 Haldor Topsoe
7. Raney Nickel by Lieber,E & Morritz F.L Advance Catalysis 5,417 (1953)
8. ラネー觸媒，刊白崎高保、藤堂尚之編'觸媒調製'
9. 評估〝含鎳金屬催化劑的製造及活性研究〝計畫,國科會於66年11月請顏叢杭博士回國在清大演講。
10. A Study on the Raney-Ni Catalyst 馮方銓67年〝第八次觸媒討論會論文。
11. 流動層を用いる石油化學プロセス—ソハイオ法アクリロニトリルロ池田未一,(日東化學工業株式會社), 石油學會誌 20 7 1977 PP 619～623
12. 最近 のバイタル 系改質觸媒　大森直（石本石油株式會社),石油學會誌 18 8 (1975) PP 665～671
13. 加氫脫硫觸媒之研究Ⅱ，担體助觸媒對 $CoO-MoO_3$ Al_2O_3 活性之影響。
    李敏達66年度國科會輔助研究報告。

第六章　我國的目標，生產F.C.C.觸媒

6-1　固定媒床的反應器，裝填觸媒量雖然很多，但一次購置後，往往可用數年，至少再生後也有一年才需更換。更換時費事，費工又停止生產故業主不肯冒然換用新牌號的觸媒。流動媒床的反應器，因隨時在淘汰補充，若摻配少量自產的觸媒，有不合適的徵兆，或可疑跡象，尚能及時更正改進當為最理想的國產觸媒的目標，好在不必一次供應大量需要，故日產五至十噸的實驗工廠可以承担，本公司高雄煉油總廠的第二媒裂工場，據設計工程公司估計，每天要補充 1.5 - 2噸觸媒，中程計畫內桃園煉油廠添設第二座，則目標中的觸媒工廠可以全年生產甚至因成本下降而可以擴充外銷，那麼主要的關鍵在看我們有沒有技術，或能力解決生產上的化工問題，或尚需向國外購買生產訣竅（Know how），因產量不大，按噸付費的方式，大概國外公司缺少興趣，高價購買技術經驗，則每噸產品分担的成本過高，如何才能找到一條成功的路徑？請看下面所記的機遇。

6-2　使用者對 F.C.C. 觸媒的要求和選擇：觸媒影響主產品的品質和產量，更改變各種產品間的比例，使用者在選擇觸媒時，先考慮這些問題。

1. 裂解汽油的產率（gasoline yield）和辛烷值（research & motor octane）
2. 液體容積的增益－汽油與輕循環製氣油（LCGO）的 API 比重大－產品的體積比原油增加。
3. 觸媒上積碳生成率（FCC 再生窯對付積炭的量有限額）影響煙道氣的 CO/CO_2 比率
4. 廢熱生產水蒸汽，工場自用外的淨得，與燃料的消耗－是新鮮進料轉變到產品的函數
5. 中間產品如輕質油料、燃料油的價格
6. 氫及甲烷進入煉油廠的燃料氣系統
7. 乙烷及乙烯是否利用來生產乙烯
8. 丙烷回收為液化石油氣，丙烯利用製四聚丙烯或石化品原料
9. 丁烯為烷化汽油之原料，異丁烷與丁烯之產率比（iC_4/C_4）以 1.15 適合作烷化汽油進料，太高太低均影響二者的出路
10. 冬天可多產些丁烷以摻入汽油，夏天宜減少以調節汽油的蒸氣壓



TCC 流程圖（觸媒循環情形）

年，至少再
新牌號的觸
合適的徵兆
一次供應大量
裂工場，據
添設第二座
主要的關鍵
產訣竅（
購買技術經
所記的機遇。
更改變各種

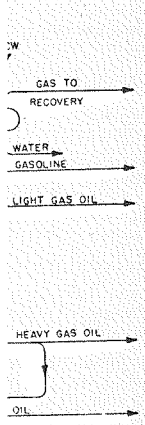
體積比原油

O/CO_2比率
到產品的函

含作烷化汽

6-3 因顧客有不同的需要，每家觸媒製造廠有多種番號的產品和規範，舉例如下表

	日本觸媒化成工業 CCI				美國 Davison Chem Div.W.R Grace Co						
					天然粘土經酸處理	非晶體人造鋁氧矽氧		分子篩與人造鋁氧矽氧摻合物			
	L.A. 低鋁氧	H.A. 高鋁氧	SZ-C 分子篩	SZ-H 分子篩	SS級	L.A.	H.A.三種	SM30	XZ-15	XZ-25	XZ-36 XZ-40
化学組成 Wt% 乾基											
SiO_2						86.8					
Al_2O_3	13.75	28.61	14.80	29.0	32	13	28		13	36	36
MgO	0							27.5			
Na_2O	0.012	0.013	0.020	0.025		0.02					
SO_4	0.33	0.30	0.40	0.40		0.3					
Fe	0.020	0.020	0.023	0.023		0.03					
F								30			
物 理 性 質											
視密度 ABD g/ml	0.47	0.41	0.49	0.43	0.51 0.47	0.43	0.46/0.43/ 0.39	0.49	0.40	0.50	0.55
表面積 m^2/g	560	511	540	502					500	340	
細孔容積 ml/g Pore vol.	0.73	0.93	0.80	0.80	0.58 0.70	0.77	0.70/0.78/ 0.88	0.72	0.88	0.60	0.55
平均細孔徑 nm	5.2	7.3	5.9	70							
粒子粗細分佈 wt %											
0-149 μ 100網目	100	100	100	100		99				100	
0-105 μ (140)	94	94	95	95		93				99	
0-80 μ (200)	79	79	80	80	0-74u 200	80				92	
0-40 μ	17	18	18	18		12				20	
0-30 μ	7	8	8	8		—					
0-20 μ	2	2	2	2		2				4	
平均粒子徑 um	61	61	60	60		61				54	



Filtrol Corp 有 Grade 58,80,800, (Fluid or microspheres)

Grade 62,63,100,110 (T.C.C 觸媒 Pellets)

U.O.P. 有 Type FC-2 13% Al_2O_3 FC-3 25% Al_2O_3

Mobil 有 D-5 D-7 f luid, Durabead-1 10% Al_2O_3, Durabead 6B & 8 (T.C.C 觸媒)

粒子粗細的分佈：流體化觸媒的粒徑通常小於 150μm，即細度在 200 篩目以上，極大部份的粒子在 60 ~80 um 之間，較粗和較細的不超過 40% ，且>80μm/<40μm之比希望在 1.0 以下，如在 1.5 以上，操作上有困難，初期的 F.C.C 觸媒由大粒磨細成粉，今都由漿噴霧乾燥得來，故為微小球體，流動性大，耐摩擦損耗性優良，以 U.O.P. 的摩耗性試驗法，測定值在 0.2%/hr 的程度為佳。

6-4 四類產品的出現與現有市場佔有率：

(一) 1936 年 觸媒裂解使用天然白土，後經加酸處理使之活化後製成的觸媒，早期為固定媒床，1946年啓用吊斗搬運觸媒之 T.C.C 1950年改進為氣舉式 T.C.C.

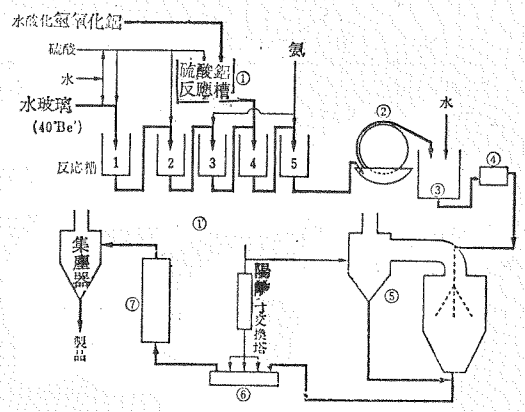
(二) 1942 年 合成 SiO_2-Al_2O_3 合成觸媒，同時發展出 F.C.C.方法，觸媒用天然白土的加工品或合成觸媒粒磨粉而成，1946 年美國氰胺公司才用噴霧乾燥法製成微球

(三) 1964年美孚莫比公司試用人造沸石 (Synthetic Faujasites) 摻入合成的鋁矽酸膠製成以合成 SiO_2-Al_2O_3 為脉結石 (matrix) 內含 3-15%人造沸石，亦稱分子篩的觸媒，分子篩由水玻璃溶液 + NaOH + $Al_2O_3 3H_2O$ 加熱反應，接種而使分子篩慢慢結晶後分離得來。

(四) 1972 年 恩吉哈礦業及化學品公司 (Engelhard mineral & Chemical corp.) 發明先將高嶺土泥漿噴霧乾燥製成微球然後煅燒至 1160 °C，使它轉變成耐火矽酸鋁 (佔 64%) 和結晶不良的 SiO_2 另取一部份高嶺土煅燒至 710 °C 使成變質高嶺土 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$，再取二者置入反應器加 NaOH 溶液，常溫攪拌四天，再加熱至 80 °C 亦攪拌 3 - 4 天，微球中的耐火矽酸鋁不起作用，而 SiO_2 被溶出，留出空間，溶解的 SiO_2 和 Al_2O_3 又逐漸在微球的空間結晶長成分子篩，洗去細粉，分離微球，再經烘乾、離子交換等手續而製成觸媒，二者殊途而同歸，但後者分子篩的顆粒較小，產品由 Houdry Division of Air Products 銷西半佔全球市場之 16-17 %。

第一類目前已淘汰，第四類生產成本較低，效果亦佳，已有不少工廠採用。第三類的歷史悠久，生產工廠規模最大，目前尚佔市場的 84% 以上，它的脉結石仍是第二類 F.C.C 觸媒的製法，以下詳細說明第三、四類觸媒的製造過程、設備和控制因素。 生產第三類觸媒的 Davison 佔市場的 56%，Filtrol 佔 27 - 28 %，均自製分子篩

6-5



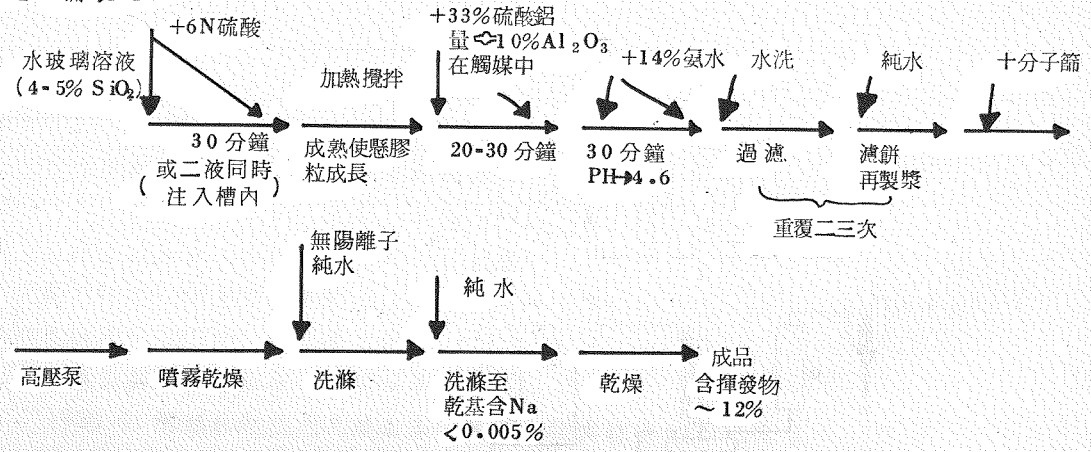
美國W.R.Grace公司 Davison 化學品部門，Charles 湖廠日產觸媒約 80-100 噸

圖上記號	機器名,數	機　種	材　質	備　考	圖上記號	機器名,數	機　種	材　質	備　考
①	硫酸鋁製備槽 2	圓筒型 內徑 11' 深 12'	橡膠內襯及耐酸磚襯	單個透平式攪拌器 7.5馬力	④	高壓泥漿泵 4台	三連式MS泵Manton-Gaulin製	瓷質活塞 SUS 304 活塞缸	1800psi (137kg/cm²)
②	矽酸鋁矽酸膠調製槽 5	圓筒型 10'Ø13'深	柏木製	每槽 5 支攪拌槳 45°傾角 25rpm 7.5 HP	⑤	噴霧乾燥造粒塔 3	塔徑 22'	噴嘴 SUS 316 塔身 304 SUS 310	每塔吹入 54,000立方呎燃氣
②	過濾機6台	真空連續迴轉型 11.5'Ø16'	不銹鋼 SUS 316	過濾面積 53.4m² 真空泵150HP	⑥	洗滌機 2	水平式迴轉真空吸濾機	SUS 316	無陽離子純水洗滌
③	濾餅化漿槽 3座	圓筒型 9'Ø10'深	木製內襯316不銹鋼	複式攪拌翼 30HP外框 14rpm,槳 28 rpm	⑦	乾燥機 2台	Flash dryer	SUS 316	原料含水 45% 成品含水 10%

其他：輸送泵共 33 台，攪拌器連表中 10 具共 15 具，不銹鋼管綫等共用合金不銹鋼 150 噸，該廠約於 1959 年落成，投資費用美金七百萬，為全自動連續操作，由九個技工分駐在五處儀器板前可控制全廠設備，連同保養班，化驗分析員工，材料保管，運輸管理業務人員總共160人，每星期七天，全天 24 小時開工。

6-6　文獻中透露的資料：關於工廠設備製造過程，詳細的報導見於 I & EC, June 1959係雜誌編輯Mr.Will H. SHEARON 與 GRACE 公司的W.R.FULLEM 所寫，內有流程圖一及設備照片六，描述相當詳細，但該廠產量及溶液濃度、作用時間等均巧妙地避過，且無從推測稍早，1952 年該雜誌有一篇美國氰胺公司的史丹福研究實驗室的K.D.ASHLEY 與W.R. INNES 描述他們應政府要求同意每天生產 15 噸的矽氧～鋁氧觸媒，怎樣解決了工業上的處理問題，和說明了若干成功優良觸媒的原理，及至 1976 年 ACS Monograph 171 Jule A.Rabo 的Zeolite Chemistry and Catalysis 刊出，才有全盤的教材，可供初學者循例實驗，熟悉製造 F.C.C 觸媒的知識，茲將所閱資料作一撮要整理。

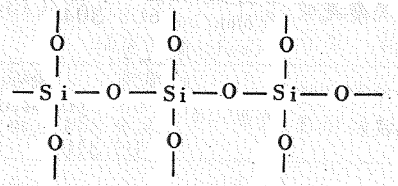
6-6-1 備製過程

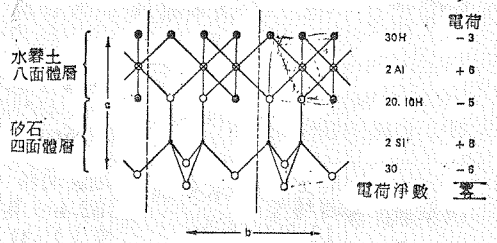


6-6-2 調製說明

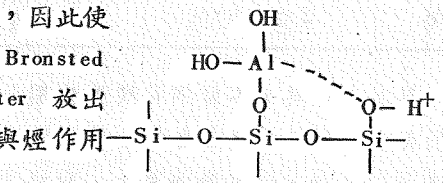
a 為何要加入鋁氧：含水矽膠 Silica hydrogel 烘乾後得多孔性 SiO_2，是活性很高的觸媒，但不適用作柴油裂解製造汽油，因為裂解時產生許多不想要的氣體和積碳。

石英只會將石油直鏈烴的分子切斷，切短的 $C_1C_2C_3C_4$。都成為價值低的副產品，在矽氧懸膠內加入鋁氧後，鋁原子不進入矽氧組成的矽石四面體層，Siloxane Chain，

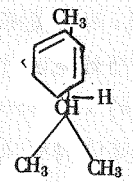




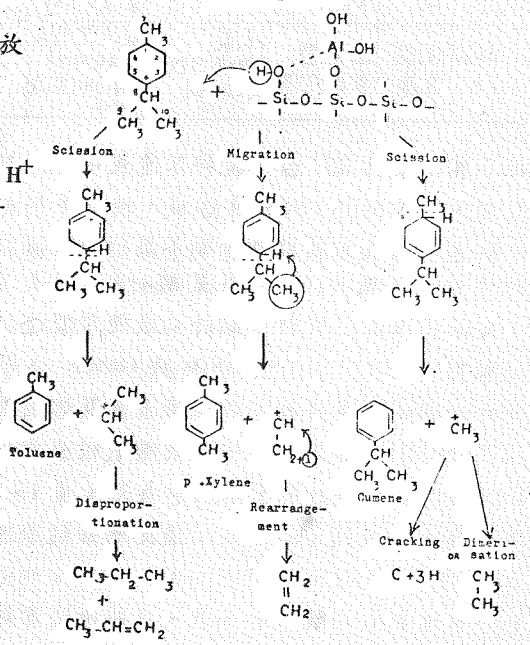
而是在二層矽石四面體之間，所以在矽膠表面的鋁（氫氧化鋁）會和矽上的氧縮合而放出一質子，因此使觸媒成為 Bronsted acid Center 放出的 H^+ 與烴作用生成。



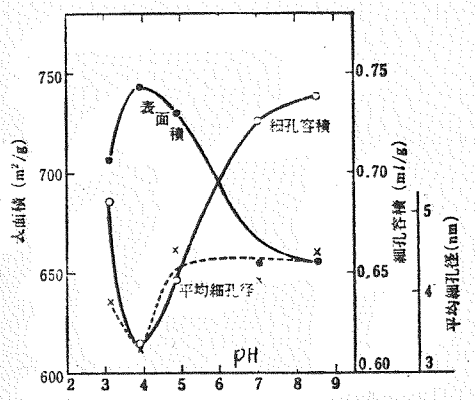
Carbonium ion，例如右圖中的



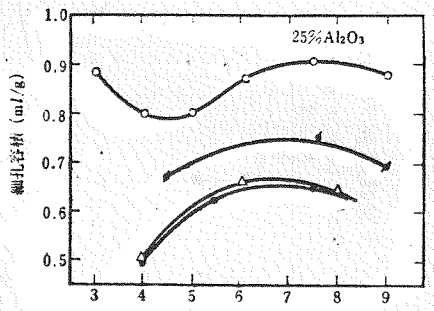
乃衍生出許多熱裂所不能產生的反應



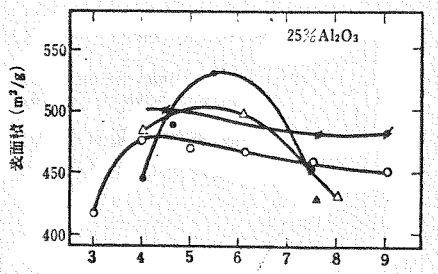
6-6-3 水玻璃溶液加酸中和使產生懸膠 Sol 及加熱成熟使變成含水凝膠 hydrogel 的操作條件，影響最後生成的含氣凝膠 Xerogel 氣孔的孔徑，容積 PoreVol.，觸媒的表面積，也就是觸媒活性的因素，下面的五個圖，表明操作條件的關係。



水玻璃液加酸時，PH 值與所生成的矽氧凝膠性質關係圖

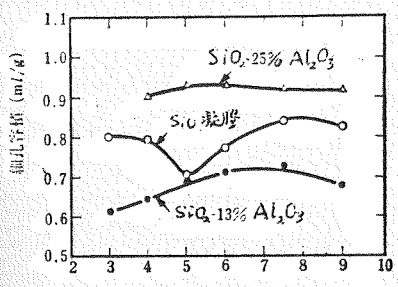


SiO_2-Al_2O_3 共漸漿液 最終 PH

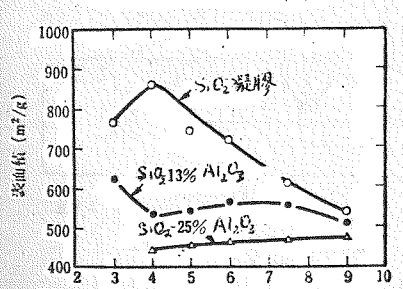


以不同 PH 值製成 SiO_2 懸膠，再加鋁塩和氨水）最終 PH 值與生成的 SiO_2-Al_2O_3 凝膠性質

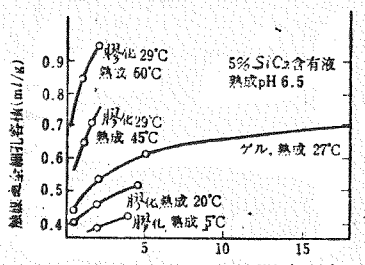
SiO_2 懸膠成熟時不同的 PH 値區別 ○……7.5 ●……4.5 ◉……5.5 ▲……4.0 △……5.0



噴霧乾燥時懸濁液的 PH



噴霧乾燥時漿液的 PH 與生成凝膠性質關係圖



Silica gel 熟成時間（hr）

矽氧凝膠成熟時間與觸媒孔容積關係

6-6-3

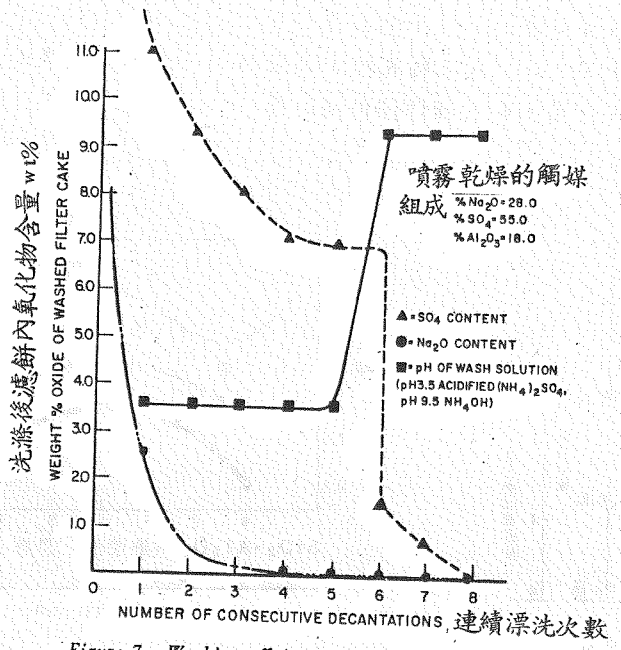
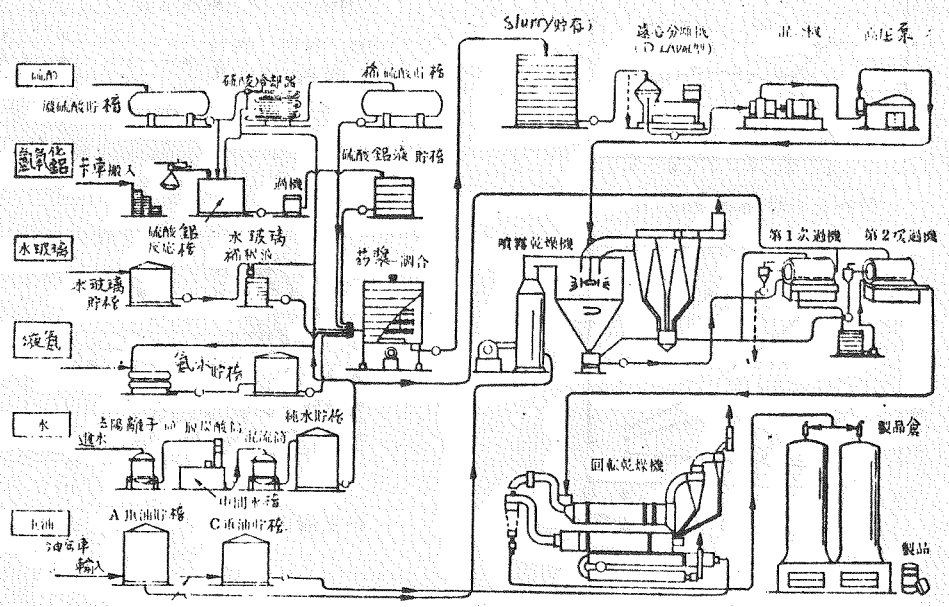


Figure 7. Washing efficiency of spray dried cracking catalyst as a function of wash solution pH

噴霧乾燥的觸媒體微球
水洗時 PH 值洗滌效果

6-6-4 典型的 F.C.C 觸媒製造工程圖



6-6-5 分子篩的製造流程圖

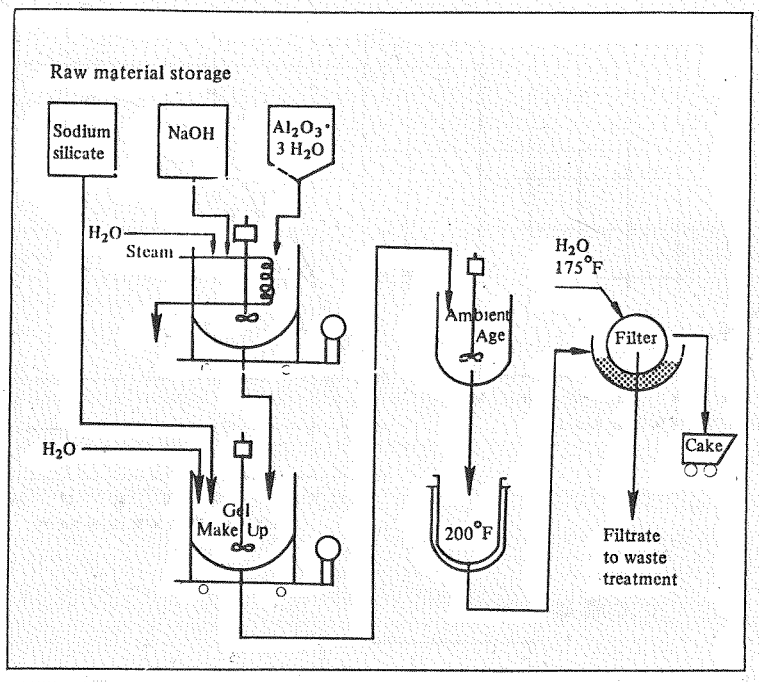


Figure 9.2 Hydrogel Process

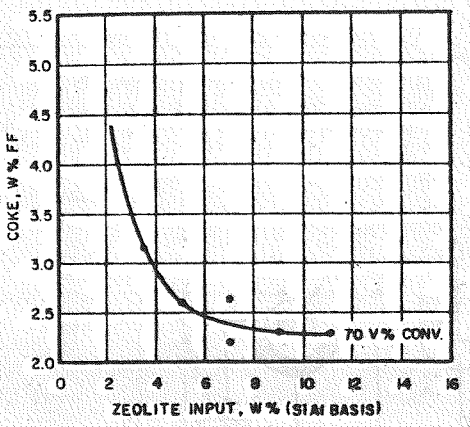
Raw Materials	*Weight (To Produce 1000 lbs, Dry Basis)*		
	4A	*13X*	*Y*
Sodium Silicate [a]	1350	2000	–
SiO_2 powder [b]	–	–	1450
Alumina Trihydrate [c]	575	500	340
Caustic, 50% NaOH	870	1600	1400
Water	3135	7687	5300
Gel composition (moles)			
Na_2O	2.04	4.09	4.0
Al_2O_3	1.0	1.00	1.0
SiO_2	1.75	3.0	10.6
H_2O	70	176	161

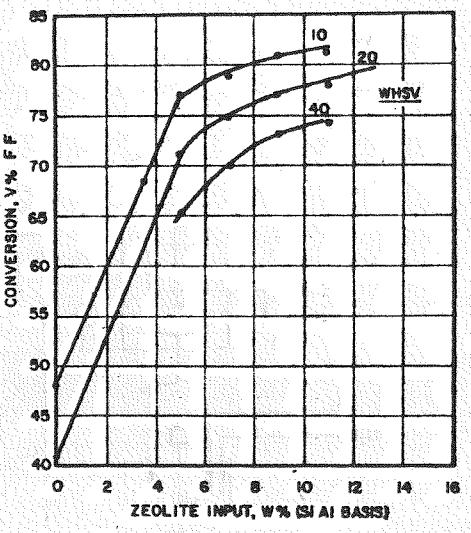
[a] 9.4% Na_2O, 28.4% SiO_2.
[b] 95% SiO_2.
[c] 65% Al_2O_3, 35% H_2O.

	moles / Al_2O_3			formation	實驗式 M 為具有 n 價之陽離子
Zeolite type	NaO	SiO_2	H_2O	temp	$M_{2/n}$ O Al_2O_3 XSiO_2 YH_2O
A	2	2	35	20-175 ℃	$M_{12/n}[(AlO_2)_{12}(SiO_{12})]27H_2O$
X	3.6	3	144	20-120 ℃	$M_{86/n}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}]276H_2O$
Y	8	20	320	20-175 ℃	$M_{56/n}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}]276H_2O$
HS	[NaOH] > 7N		與 A 型同		

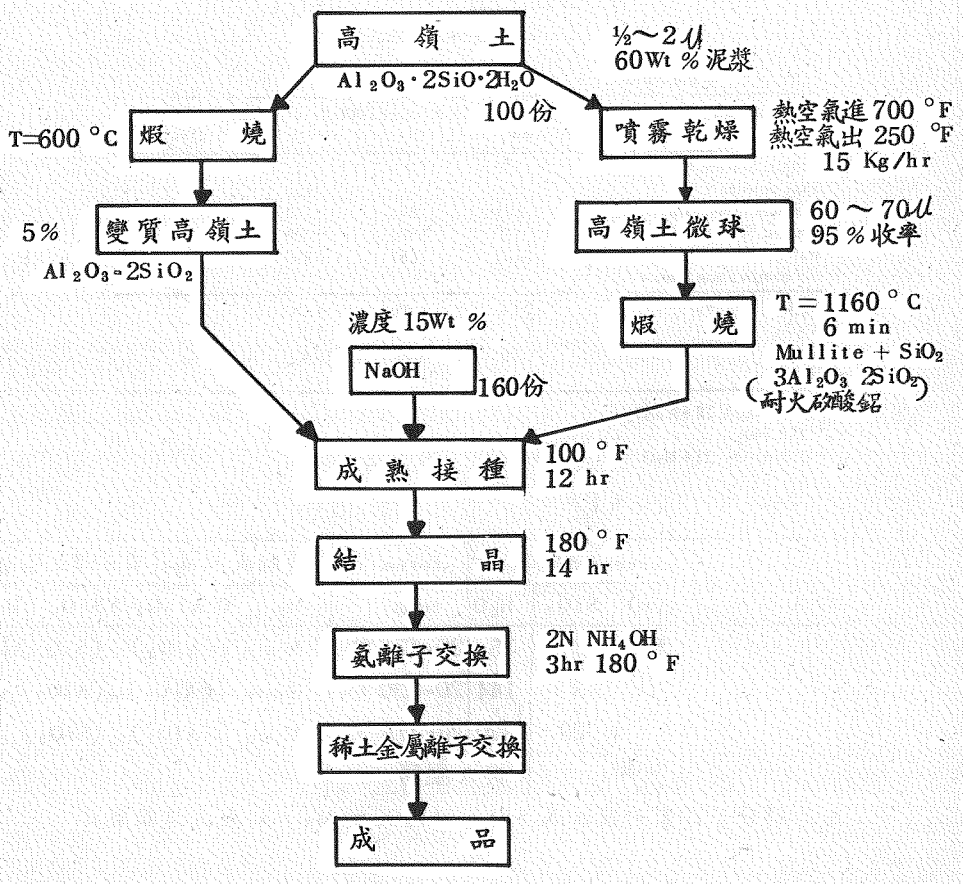
第三類是將分子篩製好後加入 SiO_2 - Al_2O_3 的 Matrix 然後造粒乾燥

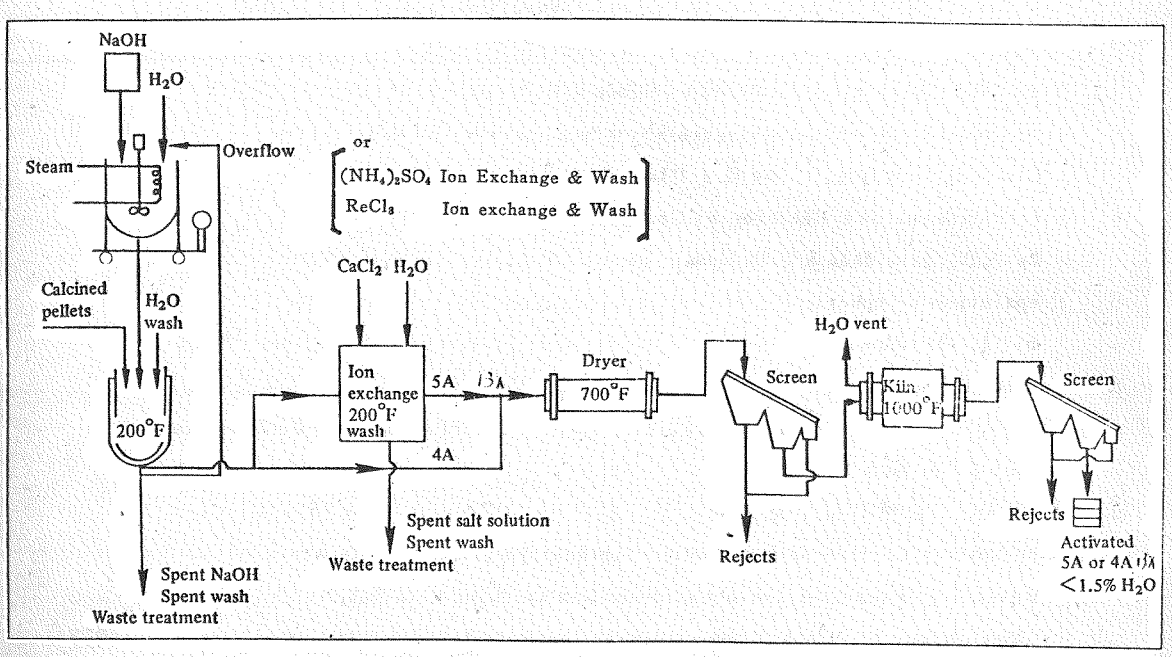
6-6-6 添加分子篩後觸媒的轉化能力





6-6-7 第四類從高嶺土製造 F.C.C 觸媒





由高嶺土製造 F.C.C. 觸媒的簡化流程圖

6-6-8 68年度台大化工系客座教授，胡元新博士曾在美國 AIR PRODUCTS 公司工作多年，設計日產一百噸之觸媒生產工廠。關於製造過程中的若干計算問題，曾作為實例教台大學生演算，筆者亦見到其在美設計之詳細流程圖，所列設備計有：

反應器（分子篩結晶生成槽）2座
過濾機：迴帶式濾機5部，迴轉式3部及其真空設備
噴霧乾燥塔：1座，旋窯1座，各附加熱爐，旋轉烘乾器2座
混合、中和、洗滌等溶液儲槽21 座，均有攪拌器其中蒸汽加熱者5座
泵浦12 台 鼓風機2台
其他如旋風分塵器（ Cyclone ），換熱器流量計控制儀等

據胡教授估計，包括純水處理總共設備費用約二千萬美元，折合新台幣8～9億該廠設計日產一百噸觸媒，若縮小為日產十噸約需新台幣2.5億左右，若縮小為日產五噸亦需新台幣1.6億。

6-7 參考文獻

1. Control of Physical Structural of Silica-Alumina Catalyst ≠
   by K.D Ashley & W.B. Innes of Amer Cynamid Co, I.E.C. Dec 1952
2. Silica-Alumina Petroleum Cracking Catalyst ≠
   by W.H. Shearon & W.R. Fullem (Grace & Co) I.E.C. June 1959
3. Acid Crystalline Aluminosilicates-New Superactive, Superselective Cracking Catalyst. ≠ by C.J Plank & el al, Mobil Oil Co, I.E.C. PR&D Sept 1964
4. Silica-Alumina Gel Behavior as Cracking Catabyst ≠
   by P.B. Janardhan & S. Rajeswari, Univ of Madras I.E.C. PR&D Vol16 1 1977
5. Preparation of Spherically Shaped Alumina Oxide ≠
   by J. Olechowska Inter. Chem. Engg. Jan 1974
6. Zeolite Chemistry and Catalysis, ACS Monograph 171
   by Jule A. Rabo. 1976 Ch-11. Preparation & Performance of Zeolite Cracking Catalyst, pp 615 ～ 679 ≠
7. 觸媒調製．白崎高保．藤堂尚之著 講談社 1974 出版 pp265-287
8. Microspheres Containing NaY Zeolite Synthesised from a South African Kaolinite, Precursor for a Fluidised Bed Cracking Catalyst, by M.G. Howden, Chem. Engg. Research Group- Council for Scientific and Industrial Research 1977 ≠
9. Control of the Concentration of NaY Zeolite Synthesized in Fired Kaoline Microspheres, by M.G. Howden, CSIR 1978 ≠

≠ 本報告未附 MICROFICHE 以供參考

第七章　小型工場的設置及其經濟價值

7-1　上章提到美國葛雷士公司於1959年化了七百萬美元在Lake Charles設立了儀器自動控制的F.C.C觸媒製造廠，其產量每天在一百噸以上，那時他有四個廠Curtis Plant, Cincinnati Plant, Lake Charles Plant，和在加拿大合資的Valley field廠總共年產二億磅（十萬短噸）今年三、四月'化學週刊'報導，葛雷斯公司連同他在拉丁美洲，及澳洲的投資去年銷售了一億美元F.C.C觸媒，估計加那大廠日產40噸，拉丁美洲日產50噸，而美國另二家原先生產F.C.C.觸媒的公司：美國氰氨公司，和納爾可(Nalco)**公司卻停止這項產品，是否競爭太烈，市場小的無利可圖，那麼我們計畫中的日產五噸小廠，是否無法生存呢？然經下述分析，因運費、人工等之條件、自製尚屬有利。

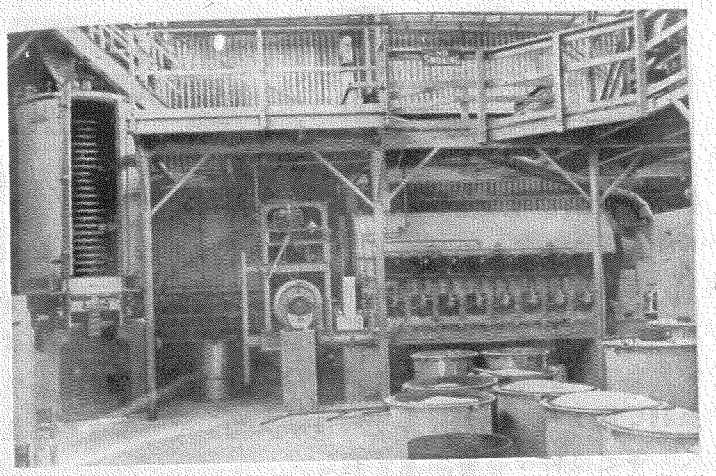
7-2　首先我們想到運費，從美國運來每噸120-150美元(國輪或外輪)從歐洲運來再加10%從日本運來亦要40-50美元，所以自製者每噸至少可省二千到五千元新台幣，其次是進口稅捐倉儲報關等手續什費，以高雄煉油總廠最近購置的一批T.C.C. 124公噸的觸媒為例，稅什費為C&F之5.55%。新F.C.C觸媒含15%分子篩者，每噸約美金一千元，C&F以1100美元計，稅什費仍以5.55%算則為2200元新台幣，故國產者如品質不差，即使成本較國外高，四，五千元一噸，尚有競爭能力，再看文獻1950年4月CI雜誌的編輯部報導'Versatility Characterizes New Specialty Catalyst Plant'說戴衛森化學品公司*在寇蒂斯灣完成了一座專門接受客戶訂製，日產一噸的觸媒工廠，富有操作彈性，和多變化，能適應改換製造順序的特質，這座工廠被佈置及裝配成可以最少時間與費用，迅速地自生產一種產品，轉換成製造另一種產品，而為在工業與學術界廣泛要求的範疇裡，設計出一套既可研究發展又可製造小量定貨的觸媒工廠，這座小廠包括了各種單元操作之組合，因此，幾乎任何已知之觸媒製造問題，均可藉着巧妙的調度將各裝置互相連接起來，以達到所需要之性能。所有觸媒的製造程序，均可細分成一連串的標準步驟，包括溶液配製，混合（液體與液體、液體與固體、或固體與固體）過濾、乾燥、焙燒、活化、研磨、篩選、造粒等，如所用器材，經週密設計且對經常發生之腐蝕、磨損問題具有耐抗，則就能担承多角的用途，下面是三張佈置的圖片，可以提供參考，或許懷疑那是三十年前的景況，目前怎能適用，我們不妨再看C.W.今年四月的報導

'Late last year, Davison spun off a new unit - the Davison Specialty Chemical Co. It handles Raney activated nickel catalyst, custom and specialty catalysts, polyolefin catalysts and rare-earth products. Volumes are small compared with those in cat cracking or in the automotive field. But, for catalysts, some substantial business are involved

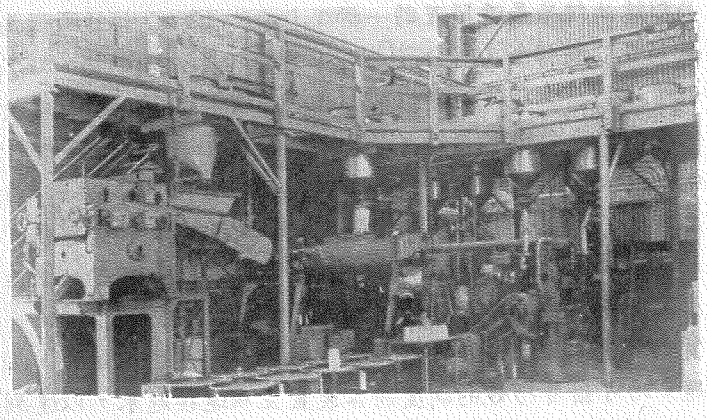
可見還是有效

* *戴衛森化學品公司今為葛雷士公司旗下的戴衛森化學品部門

* *Nalco公司今在本省合作投資為台鈉公司生產水處理化學品

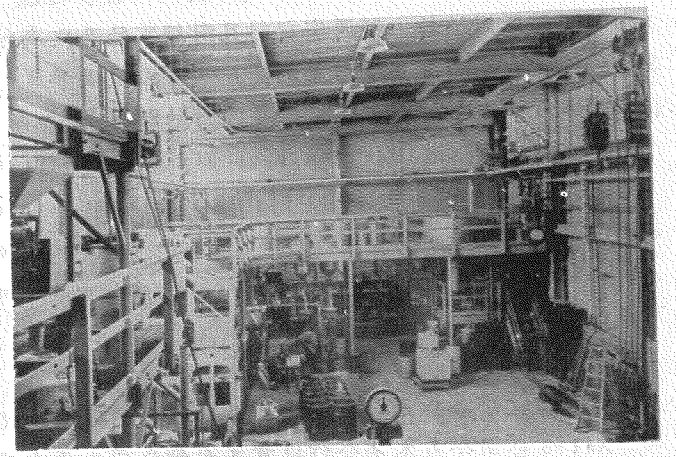


左角為凝膠乾燥裝置日產一噸，右側為不銹鋼製連續操作活化器，每日可處理一噸以上的觸媒，其他設備的能量均設計超過一噸以上甚多。



左角為輾磨以製造粒狀產品，另有磨粉機與粉體攪和設備以供製片

戴衛森的用戶訂製觸媒生產工廠，佈置情形，天車可吊起搬運桶缶至任一角落的設備上方以加料，或接受卸料桶缶容器，容量為40 加侖



7-3 粗略計算投資費用及生產成本

7-3-1 設備費用：參照胡博士設計的流程圖，並加入簡化，縮小 1/20 所需的設備費用

	NT$
1. 廠房 17m × 80m ≒ 350 坪～400 坪及架台	4,000,000
2. 固體原料，中間產品，終產品，貯存，工具庫等	100,000
3. 流體化輸送設備 1 MT/min，20 m 管道	150,000
4. 泥漿、葯品調配槽 10 個× 3m³ 碱液、酸、油料貯槽	300,000
5. 噴霧乾燥器（每小時脫水 250 Kg）連同熱空氣設備	3,000,000
6. 焙燒旋窯 20 Ton/D, 2000 °F 一座及 200 Kg/hr 1400 °F 一座 迴轉烘乾器 10 Ton/D, 400 °F 一座	1,000,000
7. 反應器，結晶槽 20m³×3，帶 7HP 攪拌設備	300,000
8. 迴帶式過濾設備 1 Ton/hr ×3	1,000,000
9. 迴轉過濾機，帶真空設備 2m³/hr × 2	200,000
10. 純水製造、離子交換水處理	100,000
11. 配電電路及製程控制儀器	300,000
12. 泵甫 10 台	120,000
13. 蒸汽或熱油加熱設備	200,000
14. 分析室及辦公室	150,000
15. 排氣廢水等處理設備	280,000
總 共	11,200,000

7-3-2 製造 100 公噸 F.C.C. 觸媒之直接成本

1. 高嶺土	195 噸 × 1800 元	351,000
2. NaOH 50Wt%	68 噸 × 4412	300,000
3. 洗滌水	2670 噸 × 3.0	8,000
4. 純水	1000 噸 × 5.0	5,000
5. $(NH_4)_2SO_4$	70 噸 × 3500	245,000
6. 硫酸	0.4 噸 × 5000	2,000
7. $CrCl_3$*	8.57 噸 × 50,000 *	428,500
8. 電	2000 Kwhr × 2.0	4,000
9. 油料	20 × 4500	90,000
10. 人工	20 人 × 20 天 × 375元/日	150,000
	100 噸 合 計	1,583,500
	1 噸 成 本	15,840

*T.C.C. 觸媒含有鉻，以利再生時燒除積碳，俟本省從重砂提煉稀土金屬化合物後可用 $ReCl_3$，惟每噸價格會增加十萬元以上

11.折舊　　估　價　　年限　　每年折舊

廠房	4,000,000	10	400,000
設備	7,200,000	5	1,440,000
			1,840,000
維護費（廠房及設備之3％）			336,000
			2,176,000

年產觸媒5 Ton × 120天 ＝600噸　　F.C.C一廠使用

分攤每噸之折舊費用　　3,627

12.直接生產成本＝15,840 + 3,627 = 19,467

加包裝、運費後成本（免貨物稅）20,000元計

7-4　生產利潤

每噸國外售價US$1,000　　加運費50，稅什5.55%

1050 × 1.056 × 36.05 = 39972 ≒ 40,000元

銷管費、研究費、Know-How費不計時，每噸收益20,000元

全年　　20,000 × 330 = 6,600,000元

投資回收　　約2年

第八章　國內潛能之檢討，建廠步驟
我們的構想與建議

8-1　市場—除生產F.C.C觸媒外，有無其他產品之市場

日產五噸F.C.C. 觸媒之小廠，能量尚有餘裕，估計高雄煉油總廠第二媒裂五場，每年消耗觸媒約700噸，若開工順利，產量符合理想的話，150天的產量便足夠應付全年且將有六、七個月的空裕人力及等待使用的機器設備，所以生產第二、三種產品，不容虛待，那麼有何些市場及工作呢？

一高嶺土及磁土之精製—造紙工業、陶瓷界及塑膠加工均需高級低鐵質之白土，目前進口量在千噸以上，既有的設備，當可調配勝任。

二回收廢觸媒之鎳、鈷、鉬、鉍等化學品。

中化及中美和的廢料及廢料焚燒爐灰渣有不少鈷、錳可以回收，高廠曾經研究，日商亦為此來洽，出售方法專利，祇因廠內無恰當部門願意担負此項工作，迄今尚任其堆置。不僅未利用資源，且易造成公害。

三生產醋酸鈷、醋酸錳，及溴化鈉，那是製造對苯二甲酸的觸媒。中化即將生產醋酸，而鈷錳的來源可購氧化鈷，或硫化鈷礦$(CoNi)_3S_4$及水錳礦$(Mn_2O_3H_2O)$。溶解及結晶不難製得純良之產品，DMT廠與PTA二廠年需醋酸鈷260噸醋酸錳600公噸及溴化鈉380噸。

四生產丙烯睛用觸媒（向Sohio公司購Know How 及付專利使用費）

五生產加氫脫硫用觸媒—與美Nalco公司或法IFP公司合作

六生產塑膠安定劑有機錫化合物

七台肥及石化下游各工廠訂製之觸媒

八生產聚乙烯、聚丙烯用觸媒之原料，台聚將自製觸媒，但需$TiCl_3$與Et_3Al

九消除公害之觸媒與吸收劑。

十以及水處理之人造沸石、離子交換樹脂等

8-2　原料是否豐富容易取得

一高嶺土，本省新竹、鶯歌一帶產白色粘土甚豐，大屯山及南勢角產高嶺土品質稱佳，含鐵量及雜質低，詳見下列參考文獻。

二備製無晶形鋁矽酸鈉及結晶構體分子篩典型方法所用原料

水玻璃與氫氧化鋁省內均製造，且曾技術輸出，水玻璃之原料為砧硪石或矽砂，石英砂與燒碱，碱業公司曾生產$(Na_2O + 3.36\ SiO_2)$之水玻璃，民營廠多家生產$(NaO_2 + 2.44SiO_2)$之水玻璃液，氫氧化鋁之原料為礬土，產於金門，氫氧化鋁除鋁業公司生產外，民間亦有三、四廠，品質為醫藥級。

三燒碱—本省有過剩且所需者為50%溶液，較固體燒碱便宜不至一半，不但節省能源，且運輸用槽車裝卸極為方便。

四稀土金屬—本省產重砂如獨居石(Monozite)可提取鈰鈦外有鈾族金屬鈰和稀土金屬的鈰與銪（見中央大學理工學報1.2），希望有鑭可供觸媒用。有需要才會尋找和發掘。例如日本每月產氧化鑭七公噸左右以供光學玻璃用。

㈤鎳、鉬、鈷、錳，本省未發現礦床，其金屬氧化物在觸媒內大多為10-15%，以初期生產量不多，採購不致發生問題。

㈥貴金屬鉑、鈀、銠、銥等已被數家公司控制售價，製造觸媒為嘗試用，不在國際市場競爭，想不致有採購上困難。金、銀、銅礦的電解精煉，沉渣中有微量貴金屬0.5g/kg。

㈦聚合用的觸媒如三氯化鈦($TiCl_3$)的原料為二氧化鈦，氯和還元劑氫、鋁(鈦)等三乙基鋁(Et_3Al)的原料為乙烯、氫和鋁，省內均能撥出少量供觸媒製造之用

㈧其他石化工業所用觸媒的種類和原料請參閱福田順一所撰論說如附件。

8-3 研究人才

國內研究觸媒反應，觸媒本身之性能，與製造方法已有不少學者，和多年經驗，祇是尚沒有一實際生產目標，和積極深入研究的對象，今就筆者所知的專家例舉如下：

㈠研究觸媒製造者：徐長厚、施鑑洲、邱宏明、邱作基、蔡信行、林俊雄、李宗榮、蕭興仁、陳柏宇教授有張昭鼎、趙桂蓉(清大)、陳陵援、翁鴻山(成大)、李敏達、馮方銓、雷敏宏(台大)諸博士。

㈡研究觸媒反應性能熱力學者有俞培新、王奕凱、江敏州、林瑞樓、郭人鳳、周澤川、呂銘坤、楊南樂、鍾崇燊、王振華諸教授和新人陳志勇、莊和達等。

㈢對研究觸媒用特殊儀器之應用及所得資料常作詮釋推斷富有經驗者如

核磁共振—林渭川、陳光雄教授　　IR 光譜理論及預測—林繼雄教授

X—光撓射分析—郭本堅、俞培新教授　　梅思堡光譜分析—魏和祥教援

ESCA 設備 — 蘇展政教授　　質譜儀—林隆清教授

對重砂選礦、稀土金屬 萃取、粘土及沸石作研究者有陳培源(台大)張中駿、劉東昇、謝信雄(中興大學)諸教授，李明誼、邵聖秋、李正誼、陳梅貞、雷大同、高至鈞、萬獻銘(礦研所)阮維周、郁昌經、羅煥紀、洪崑煌、艾瑜玲(中研院)等資深研究員。

㈣在國外登究觸媒而常回國聯繫者有

顏叢振、朱伯承、陳宏久、黃允彥、胡元新等博士。

㈤國科會工程科學研究中心，與事業界合辦的觸媒研討，自民國六十二年底開始，至今已舉辦了八次研討會和二次短期課程訓練班，從發表的論文看，研究生探討觸媒反應機程、性能、用途與製造方法者每年增多，指導教授亦更有經驗，化學年會及化學工程年發表有關觸媒的論文亦佔更高比例。

8-4 國內現有精密儀器貴重設備可供研究觸媒者已洋洋可觀，何止數千萬元計有：

1. 測量觸媒細孔分佈，容積的汞壓孔率計 Mercury Pressure Porosimeter 二台
2. 測量觸媒表面積及細孔分佈的吸附測定儀 Sorptometer 至少二台
3. 顆粒度分佈自動測定儀 Automatic Particle Size Analyzer
4. 微量天平 Micro balance, Electro balance 10^{-7}g, Thermo balance
5. 偏光顯微鏡 Leitz Ortho Plempol Microscope
6. 電子顯微鏡放大 20 萬倍，甚至 40 萬倍者 二十部以上
7. 掃描式電子微分儀 Electron Prob Micro Analyzer 數台
8. 核磁共振儀 NMR，14,000 高斯，分解力 0.3HZ 者 數台

9. ESP	數台
10.直接式元素光譜分析儀	四台以上
11. X光繞射儀及X光繞射螢光分析儀	六台以上
12.示差熱分析儀 Differential thermal analyzer	二台以上
13.高性能UV、IR、原子分光吸收儀	各大學均有
14.高性能氣層相分析，液層相分析儀	〃
15.質譜儀	四台以上
16.連續進料或高壓反應器及氫壓縮機	一套

價值數百萬元之儀器已用作純理論研究之用，甚至上千萬元之 ESCA 設備亦在籌畫中，筆者等認為中油公司再設置幾套長期測試觸媒性能壽命的全自動操作反應器，或稱測試工場 Pilot Plant就足以發展觸媒工業，如能充份運用，決不遜於國外任一觸媒公司。

8-5 我們的構想和建議

㈠小型 F.C.C. 觸媒生產工廠所需資本不多，(上章所估一千多萬元新台幣與台聚公司今年六月完成之 HDPE 觸媒廠資金八百餘萬元相近）仍然以公民營合資經營為佳，可有企業化管理之便，而在日後各種新產品推銷時，較易為國營廠採納試用，才能站得住。

㈡工廠本身不作基本研究儀器設備只供品管及程控之用，改良性能或研究新產品，以委託研究機構及學府行之。國內研究機構之專利發明，及已知技藝轉讓，暫不付現款，以產品銷售值抽若干百分率酬勞，既免大量資金投注，且對研究機構及其工作人員有極大激勵作用。

㈢設置地點以台北近郊或新竹科學園區鄰近工業區為適宜，取主要原料就近供應，研究人員，設備最易聯繫。

㈣為節省廠房建築及公用設備設置費用，若借用台碱公司或中油嘉義分廠之倉庫，不用廠房亦有優點，若干設備可按折舊後之底價取得，省事省時，例嘉分廠有木製醋酸醱酵槽多個今已不用，大小材質及攪拌速度等，十分適合作反應槽及分子篩結晶之用，民49 年時購價為每座八萬元 20 年折舊後若仍能担當最新任務則其意義豈止于節省而已。

㈤國外觸媒工廠在本省競爭甚劇烈，同一性能之觸媒有很多家可供應，技術合作有利於抓住主顧，故初步向法國 IFP 及美國 Nalco 試探，均允稱願意考慮，如我們決心自幹恐將自動來找我們。

㈥綜合市場、原料、人才、研究設備各因素，時機已經成熟，加以工業局、經建會大部正決心推行科技生根政策，任何艱難國人必能克服，成功可以預卜。

㈦那麼我們的構想將不會是空乘樓閣，何況台聚繼八千萬元的聚乙烯聚丙烯觸媒工廠完成，已向投審會申請設置二億新台幣的生產有機過氧化合物—塑膠聚合起始劑工廠，在勻體觸媒國產化已有如此快速的發展，是值得慶賀，並為非勻體催化劑的設廠催生。

附錄、 國內學者有關觸媒之論文或報告

		年份
徐長厚	一氧化碳轉化觸媒之研究一結構促進劑對觸媒表面性質之效應	
	氧化鐵觸媒之缺陷結構對其活性之效應	60～61
	磷酸塩觸媒之選擇性及結構促進性之研究	62～63
陳陵援	含鐵沸石的觸媒活性	61
(成大)	鉬對沸石觸媒活性的影響(共同作者廖啓宏)	61
	鉬酸鉍觸媒之製備及其活性	60～61
	The Catalytic Activity of Ag-X, Type Zeolite for the Isomerization of 1-Butene	63
	熱處理對沸石觸媒之影響	65
	異丙苯在沸石表面裂化反應之研究	
	Preparation and Characterization of Ni/Al_2O_3 Catalysts from Different Nickel Salts (共同作者：何澤民、黃禮經、陳炎輝)	67
施鑑洲	一氧化碳低溫轉化觸媒之研製及抗碎強度之改進	62/12～65/6
(聯工所)	氧化矽—氧化鋁裂解觸媒之研究	63/ 7～64/6
	流體媒裂觸媒之研究—F.C.C 觸媒之性能及製造技術	64/7 ～65/6
	The Polymerization of Propylene on Suported Chromium Oxides Catalyst & Its ESR Measarment (日文)	55
	Preparation of Nickel Catalyst for Hydrogenation of Fatty Oil(陳柏宇、邱宏明)	
蔡信行	以金門高嶺土試製 4 A分子篩(I)(II)	63/5 ～65/6
(中油)		
翁鴻山	離子交換法製備鎳沸石觸媒之研究	64/ 7～65/6
(成大)	以顆數平衡模式探討等流量均勻混合反應器中觸媒活性衰退現象	66
	觸媒中毒及固定床反應器動態變化	64
張昭鼎	氮固定及電觸媒合成之研究	64/11～65/10
(清大)		
趙桂蓉	人造沸石觸媒性質之研究	65/ 1～65/12
(清大)	Kinetics Studies on the Formation of Zeolite ZSM-5	67
	共同作者：陳美淑、王奕凱、蔡振章	
萬宗榮	含有貴重金屬之觸媒的再生處理及回收研究(鍾台生、沈宏俊)	66
李敏達	金屬氧化物複合觸媒之研究，L担體對於加氫脫硫觸媒活性之影響	66
(台大)	II．促進劑對丙烯氧化反應之活性與選擇性之影響	65
	Supported Ni Catalysts for Methanation of CO (施榮舜、林炳苑)	67

年份			
60～61	馮方銓	離子交換製造工業沸石觸媒之研究	66
62～63		A Study of the Raney- Ni Catalyst（鄭耀宗）	67
61	林盛運	以台灣紅土為輕油裂解催化劑之可行性研究	64
61	何豐亮 羅美汴	正丁烷觸媒脫氫動力學之研究	56
60～61	張明己 （台肥）	用分子篩的吸附作用除去並回收硝酸工場尾氣中的NOx氣體	62
63	石清陽	具容積變化之觸媒反應中球形觸媒粒子濃度分佈與其效力因數 —非均溫系一次可逆反應	62/3
65	蘇蒂第	香茅醇之觸媒氫化	63
67	江敏川 （中油）	實用觸媒的探索開發和最近發展趨勢 觸媒調製及其活性之試驗簡介 簡介工業先進國之工業觸媒研究動態	61
62/12～65/6		甲苯不均勻化反應研究	
63/ 7～64/6			
64/7 ～65/6			
55	蔡耀祖 （中油）	觸媒在加氫裂解反應之應用 觸媒在裂解反應之應用	61 61
郭宏明）			
63/5 ～65/6	周澤川	觸媒衰退的化學反應器的最適化	60～61
64/ 7～65/6	王奕凱	高溫觸媒裂解反應	63
66		The Comparison of Cracking Activity. Product Selectivity	
64		and Steam Stabiliby of ZSM-5 to oher Cracking Catalysts	67
		(共同作者：陳翠容、趙桂蓉、蔡振章)	
64/11～65/10	蕭興仁	Catalytic Oxidation of CO	67
65/ 1～65/12		Catalytic Reduction of NO by CO	67
67	俞培新	國內觸媒研究之機會和挑戰（演講）	67
66	雷敏宏	担體上的均勻觸媒—過鍍元素聚合體配位基的錯合	67
66		談我國觸媒研究的發展	65
65	鍾崇燊	Organometallic Compounds in Homogeneous Catalytic Reactions	68/6
67			

陳先勇	New Initiators for Vinyl Polymerization-Cobalt Bond Superoxides Radicals	65～66
王金鼎	自陽明山一帶磁化安山岩中精選高級磁土之研究	65～61
陳培源	台灣工業用粘土礦床之探勘與研究 X—射線繞射實驗與粘土礦物之研究	61
程道腴	金門瓷土之漂選及脫色試驗	
邱作基	苦滷之利用研究—提取溴以研製溴化鈉	63/7～64/6

誌　　謝

～66

～61

筆者從雷敏宏先生的「談我國觸媒研究的發展」得到啓示，在收集文献時，承本公司及嘉義煉製研究中心和高雄煉油總廠的圖書室及複製室多多協助，往各公司工廠訪問時，蒙金開英、陳善鳴、韓維邦、張炳耀、廖樹南、任　魯、侯景星、劉珍波、周符珉、吳永明、郭松雄、林俊雄、邱宏明、萬獻銘、施世昭、胡經武、諸位先生及胡元新、陳陵援教授賜給指示，又獲台鈉公司，法國 IFP 公司南非共和國 Dr.M.G.HOWDEN及日本東燃技術服務公司的高橋武弘社長賜給資料，謹此謝謝，最後要謝謝顏德宏兄的校對，廠務處周處長，企畫處吳處長和同事們的鼓勵與協助。

/7～64/6

附件一

甲、 觸媒開發之方向與原料：1967年時，日本專家的看法 *

～以10年為單位新觸媒之出現可拭目以待～

觸媒研究之歷史與傾向

問：觸媒成為學術研究之開始，約在19 世紀中葉，而正式製造、使用，大致始於1890年，這樣看起來觸媒之進展比電子半導體材料等要慢的多是什麼原因：

答：觸媒已經有70 年以上之相當長的歷史，而電子工業之半導體在短短之期間進步迅速，其最主要原因在於半導體之不純物均為10^{-10}以下，可以說它是有非常高純度之材料來作，才有今天進步之成果。

反觀觸媒，其材料並非因其純度高就有革命性之產品，它不要高純度之材料，它一向都是配合化學工業、石油化學工業之發達而開發出來的東西。

所以自古至今仍有沒有改變之觸媒，例如1910年所開發之氨合成用鐵觸媒至今還在使用，只是在觸媒之製造方法或對效果有所改良之外，一切都沒有什麼改變。

過去觸媒之研究着重於性能所以併命在成分組成方面琢磨，所以把元素周期表上作地氈式搜索，於是出現四元，五元之多種組合，真是一件艱難龐大之工作。

但現在對於觸媒之結晶構造、粒子之大小、粒子硬度等之機械構造、怎樣去影響本體之活性，這種影響倒底起因於觸媒之製造方法要比組成來得重要。

觸媒之真正製造方法是分析不出來的，猶如一件藝術作品，其原理甚是奧妙。

問：如以上所說觸媒原料之範圍是否愈來愈狹窄？

答：所使用之原料可以縮小於某種範圍，但在丙烯腈合成用觸媒原使用鉍為觸媒，但現在即由鈾來替代。所以在觸媒界隨時會有新觸媒產生。觸媒之開發大約以10 年為一期會有很大的進步，過去對於鈮、鉭亦用作觸媒原料，不過如曇花一現，但現在由於製造之發展這兩種觸媒可能會重新出現，這是一件耐人尋味之趣事。

觸媒之開發體制

問：為了今後觸媒之研究，傳說要設立一座觸媒工學研究所，不知在這一方面之開發體製如何？

答：觸媒之研究莫過它的活性、反應速度等為最基本，但在實用上除活性以外必須要了解觸媒之反應機程到底如何？否即不能使用於工業上，所以開發觸媒有兩種意義，一種是基本研究、另一種是實用研究，也就是一體兩面。

目前基礎研究有北海道大學之觸媒研究所，但仍缺少實用上之研究機構，所以必須設置一所這一方面之研究所以配合前者，才能事半功倍。

有人建議與民間企業間共同研究，但因觸媒具有高度之秘密性，所以這種可能性不大。

國產品與進口品

問：至目前進口觸媒數量還是佔大多數，這是否表示國內技術不如外國之好？

答：進口數量較多，主要有兩個原因，其一是外國與日本之技術有別，其二是化學工業之技術由外國導入者多。

技術導入之化學工業所用之觸媒大都在合約上已有契約，有時同樣之觸媒有國產者

且比外國者好，但這種情形很少，一般來說還是外國產品比較實用，在操作上、壽命等之品質不可否認的都比較優良，這一點日本製造商必須加強改善。

作為載體之氧化鋁(Alumina)進口數量相當多，我認為這是一種習慣性動作，因在現狀之下國產品之氧化鋁是可以使用，不一定要進口貨。

製造氧化鋁其困難的地方是堅固耐用，但以活性氧化鋁之出口量看來，在這一方之技術可以說明當之進步。

重油直接脫硫觸媒之開發

問：有關重油直接脫硫觸媒已由石油煉製公司設立共同之開發體制，未知您對它的看法如何？

答：關於重油脫硫觸媒之研究，日本早在10 年以前已着手，也許比美國之 UOP (Univevsal Oil Products)還要早。在美國所使用之重油在當時不必脫硫就可以直接使用，之後由於公害防止問題愈來愈嚴格，所以才開始研究，其工業化時間是比日本要早的多。

在實驗室試脫硫觸媒之 200CC 裝置，一舉而放大達 150 萬倍之工業化工廠，在日本沒有實際之設計者，而且日本之企業界對於新工業，新企業之冒險精神不夠，也許是太謹慎吧！

基於工業技術院之大型計劃—脫硫技術研究開發計劃在時間上有所期限（觸媒開發至 1968 年度為止、設計研究至 1969 年，試驗工廠和運轉研究至 1971 年為止），所以對於此次之開發不會有突破性之發展，僅以按照一般之理論腳踏實地以確實之方法去作，所以希望今年 1967 年 9 月開始運轉之出光興產公司之 UOP 重油脫硫法，能夠順利進行。

新觸媒與原料

問：最近常常聽到錯體觸媒或有機觸媒之名詞，這種觸媒到底與固體觸媒有什麼不同？

答：錯體觸媒在實用方面是相當有趣之觸媒，已使用於由不飽和烴或乙烯製造乙醛之製造工程。這種再使用時呈溶液狀沒有固體表面之因素存在且是流動性，所以有容易使用之好處，但因過於流動所以損耗率較高是它的缺點，這種觸媒亦可與載體同時使用。

錯體觸媒之使用量今後將漸漸增多，但固體觸媒適用於固定床只要把蒸氣吹進去，且有些操作可耐用 10 年以上之觸媒，所以固體在實用上仍繼續領先各種觸媒佔用量之第一位。

錯體觸媒佔最大的部份，就是有機金屬觸媒，用於低壓聚乙烯之製造，同時也是製造聚丙烯、合成橡膠等所必須之觸媒。金屬成份主要有鋁、鈦、鉻等，今後使用將必定增加。學術上來說，錯體觸媒與酵素作用有關連的地方，所以我想這一方面之發展將是可期的。

還有無機離子之交換體，例如人造 zeolite 用種種之金屬離子予以交換，有時即呈很顯著之活性，此時若能摻入稀土金屬，如釔、鑭、鈰等即成為一種很有趣之觸媒，可能在不久之將來這一方面之觸媒將步入實用之階段。

觸媒之成本

問：建設工廠費用內過去觸媒所佔之成本約 2～5％左右，今後可能增至 10 ％（例

如脫硫觸媒即佔10% ），是否將來用在觸媒的成本會繼續增加？

答：這個觀念是不正確的，除了一些特別製程(Process) 以外觸媒成本可能還會降低，且性能愈來愈好。說不定脫硫觸媒可能會在建廠費之2%以下。

對於原料供應者之要求

問：站在觸媒這一方面對於原料製造商有什麼要求？

答：先前我有說過觸媒之純度可以不必如半導體那麼高，當然純度愈高是愈好這是不可否定的事實，但也不必要化太高之價錢來購買這種原料那是愚不可及。雖然不純物之存在對於某種觸媒之性能影響很大，所以除了要符合一般之工業規格以外，對於特定之不純物控制要嚴格，也有容許較寬者就不必要求那麼高，總之最主要的是保持一定之品質最為重要。因為一定之品質原料，才能製造出一定性能之觸媒，這一點是材料製造商所應注意的地方。

*斯波教授答問　原刊日本稀金屬工業（工業レアンタル）[37] 10-13 1967

乙、 將來必定能發展迅速之工業

～日本之觸媒工業現況與今後之課題～

通產省化學工業局
阿部　已喜雄著

一、 觸媒工業之歷史：

日本之觸媒工業可以說始於昭和31（1956）年，石油化學工業誕生之時，雖然在這以前已有製藥工業、化學肥料、油脂工業或其他有機合成工業，且部份所使用之觸媒亦有國產者，但當時之需要量很少且談不到所謂規模，只能自給自足之程度。至1955年隨着石油需要量之大幅增加，石油煉製工業之擴大、石油化學急速發展、氨工業之原料轉換，而引起觸媒大量之需要，因此由原來之自給自足之小規模工場以及進口量不能滿足當時之需要，為了要確保觸媒之來源於是觸媒專業應運而生，同時奠定日本觸媒工業之基礎。

於是日本之觸媒工業就在這種環境成立而發展着，當時之石油煉製、石油化學包括氨之合成、塑膠工業等之觸媒需要工業，其發展基礎之製造技術幾乎都是由外國導入。因為當初並沒自製觸媒之技術只好進口以彌補需要，由國外所導入之石化技術往往附帶規定必須採他們所指定之觸媒以保證技術上之品質，所以在這種條件之下，不得不導入外國之製造觸媒技術，或與國外技術合作，（如第一表所示）這種傾向若本國沒有獨立開創工業之製造技術，將來大部份之觸媒還是要依賴國外。

第一表　觸媒技術導入之現況

（導入年度）	（企業名稱）	（技術擁有者）	（觸媒之種類）
1959	日本揮發油公司	UOP	流動接觸分解
1960	日本Oleffins公司	Kopper International	脫氫觸媒
1962	日本油脂	Distiller（音譯）	Diisopropyl Benzene per oxide
1962	旭Dow Chemical	EssoResearch Eng	製造Styrenc nonomer
1962	室蘭製鐵化學	〃	〃
1963	觸媒化成	Prospect（音譯）	SOHIO法丙烯腈製造
1963	日揮Universal	UOP	白金觸媒
1964	日產Chemitron	Chemitron（音譯）	氧化鐵、鉻系觸媒
〃	三井石油化學	Esso Research	Ethyl Benzene 脫氫
〃	大阪瓦斯	〃	〃
〃	八幡化學	〃	〃
〃	日產化學	Engel hard（音譯）	化學、製藥
1965	新日本氮氣	UCC	過醋酸
〃	東洋Stauffcr	Stauffer	三氯化鈦（聚丙烯聚合劑）
〃	日本揮發油	UOP	加氫觸媒
1966	三井化學	Karl Zeiglar（音譯）	Alkyl Aluminum
〃	日產Chemitron	Chemitron	加氫觸媒
〃	東洋CCI	Catalyst Chemical	〃

二　日本之觸媒生產量與進口量

觸媒之需求狀況資料不完整所以在這方面缺少明確之數字，尤其自製自用之數量更難於控制，目前在日本國內所製造之觸媒種類如第二表所示。

第二表　現在國內生產之觸媒種類（1967）

鎳　　系	油脂硬化用之還元觸媒、甲醇合成用、都市瓦斯改良用、其他改良用
鈀　　系	選擇性加氫用、媒組（煉油用）、氯化白金烴合成用 Waker 法氯化鈀、氣體精製用、環氧乙烯用
釩　　系	五氧化釩（硫酸用）
Silca-Alumina 系	流動接觸分解用
鐵　　系	苯乙烯單體用、氨接觸分解、氯化胺分解用
鉻　　系	硫銨、甲醇、丙酮等用
鈦　　系	三氯化鈦（聚丙烯用）
鉬　　系	Sohio 法之丙烯睛合成用、重油脫硫用
有機系	Diisopropyl Bezene Peroxide（SBR 聚合用），過醋酸
其　　他	三氟化硼、氧化銅、氧化鉻等

全國觸媒之出貨金額於1964年約為40億元日幣、1965年為50億、1966年達65億，其中鎳系觸媒最多約佔%，為15,000噸左右。

與國產相比，進口之觸媒，大致以石油化學工業為中心其種類、金額都相當大如第三表所示。

第三表　觸媒進口之數量

觸媒名稱	1966（實際）		1967（估計）		用途
	數量(噸)	金額(千圓)	數量(公噸)	金額	
Ni-Co-Cr 觸媒			13	13,000	選擇氫化用
銅觸媒	10	10,300	108.2	129,040	〃
Mo-Ni-Co 觸媒 Mo-Co 觸媒	25	34.953	122	136,968	加氫、製氫用
Cr 觸媒	43	34,773	40	32,160	烷苯之脫烷用
Silica-Alumina 觸媒	4	40,265	168	207,526	混合二甲苯之異構化
載體磷酸觸媒	45	20,700	45	20,700	苯之烷化反應用
氟化硼 Alumina 觸媒	9.6	22,297	6.5	15,037	〃
Ni 觸媒	16.6	37,705	53.3	96,537	加氫用
Ni Alumina			26.6	42,560	〃
銅-鈷-鈀觸媒	9.2	14,996	60.0	42,930	丁醇製造用

觸媒名稱	1966（實際） 數量(噸)	金額(千圓)	1967（估計） 數量(噸)	金額	用途
n-Buty Pyrrolidinone	78.7	¥56,389	60.0	42,930	丁醇製造用
銀觸媒	111	460,800	45	258,700	乙烯之氧化反應用
銅-鋅觸媒	-	-	2	1,900	脫氫用
鋅-銅-鉻觸媒	-	-	20	16,800	氫氣製造用
氯化銅-氯化鉀觸媒	-	-	9.5	19,000	乙烯氯化反應用
鉛觸媒	-	-	12	5,000	氫氣製造用
Silica-Alumina Cr 觸媒	65	46,150	90	63,900	乙烯聚合用
Mo-Alumina 觸媒	96	69,544	135	96,390	〃
三氯化鈦觸媒	92	233,963	132	332,124	丙烯聚合用
Alkyl-chhoro-Aluminium 觸媒	333	316,913	553	513,850	乙烯、丙烯、丁二烯之聚合用
Alkyl Aluminium 觸媒	9	11,700	18	23,400	丁二烯聚合用
氧化鈾觸媒	-	-	269	532,480	丙烯腈製造用
合計	947	1,963,006	1,627	2,600,005	

1965 年度日本之觸媒市場實績，國產與進口貨共計約 8.5億，其中約有 1/4（佔 24%）仍然依賴進口，進口量最大約以烷基氯化鋁（Alkyl-Aluminum-Chloride）為首，此種觸媒將由東洋 Stuffer 向美國之 Stauffer Chemical co 之子公司 Texas Alkyl's 技術導入，預定於 43 年完成國產化。但原料之 Triethyl Aluminum 依然要進口，所以不能說是完全國產化之企業。

三氯化鈦也是東洋 Stauffer 導入技術而國產化之觸媒，但它的原料鈦由本國東邦鈦公司以自創技術所製造所以不太進口，將來這一方面之觸媒進口量將會愈來愈少。至於其他觸媒雖然是靠進口，但其數量不多，即使國產化亦不合於經濟原則。

現在最引人注意之觸媒就是重油脫硫用觸媒。這是通產省於昭和 41 年（1966）度所計劃之大型企劃。由石油煉製公司，國立研究機構、大學研究所等組成研究小組，極力進行研究，一旦成功年需量可達數千噸以上。這種觸媒也就是 1967 年 9 月所運轉之出光興產石油公司之重油脫硫（日本第一座工廠）所使用之觸媒。其成份是鉬-鎳系由 UOP 所創造者。此技術已由日揮 Universal 公司技術導入，年產 450噸，但其担體依然要進口。

三　觸媒之原料

觸媒原料中需量最大者為鎳金屬，現在日本自產之鎳約為 8,000 噸，其中用於觸媒者仍不到 1%之 75 噸。觸媒用之鎳全國大約要 533 噸（1967 年度），相差之量為進口之鎳。現在世界最大鎳製造商，發生罷工，礦石產地 New Caledonia 之颱風損害，加之越南戰爭之影響，所以世界目前對鎳之供應相當迫切，因此價格上漲，每公噸在 160 万日幣以上，影響到觸媒之成本。雖然政府也採取關稅配給制度而予以免除進口稅，以維護鎳源之不缺。除此之外受到關稅之優遇者還有鉬、鎢、等金屬。觸媒大半都是屬於貴金屬，稀有金屬，所以今後要如何保持原料來源必須要有萬全之策才行。

觸媒材料另一種重要之原料為觸媒之担體(Supporter)過去製造觸媒公司導入製造技術時並無導入担體之製造技術，又因國內並無產製担體之廠商所被迫非進觸媒担體不可，所以政府對於觸媒担體採取免關稅措施。担體主要分為Almina（氧化鋁）系與Alumina - Silica（矽氧 — 鋁氧）系。國產雖然有少量產出，但因含有不純物 Na_2O 、硫磺、磷等止強度、耐摩性、比重等問題；不能使用於觸媒担體。但這些問題在國內將為必須克服之問題，相信不久將來終會解決以上之各種問題而能做出觸媒担體用之國產品，據聞已有部份之觸媒製造商與國內担體製造商共同開始研究，一旦成功將是日本觸媒向前邁進一大步。

四 觸媒工業有四個課題—觸媒製造商專業之方向。

目前日本之觸媒需要金額約一年100億，但都屬於小規模生產、多品種之情況，至於基本原料國產品者極少且技術都是依賴國外，不過專業觸媒廠商例有十幾家。觸媒是一種很重要的東西，猶如化學工業之心臟部，所以在化學工業之立場，需要有安定來源且就近之觸媒工廠。為了外滙關係一年100億，最好不要跑到外國人的荷包裡，因此國家對觸媒工業要採取保護政策，極力予以培養。譬如為了原料之安定供應，對觸媒原料採取免除關稅措施，一旦國產化後就開始附加稅之徵收，以保護民產品不受進口貨之打擊。除此之外還要設置研究補助金等以鼓勵研究風氣。

以上是政府方面所應採取之政策，但觸媒業界亦應盡力開發其努力有下列幾個方向：

第一，担體之國產化問題；觸媒是否能發揮其特性與担體之好壞有密切關係。所以若担體不先予以國產化，只把觸媒國產化，這是毫無意義之作法。因此我要提醒大家在導入觸媒製造技術時，同時也要担體之know kow包括在條約內，這樣才能有系統地發展。國內担體之研究較遲，其原因是各公司怕know how外漏而不願提出資料來共同研究。且担體要企業化在在數量上必須要達到經濟單元，這樣就需要各公司之合作，要共同採用才能夠達到數量上之水準。換言之就是各公司開誠提供一些技術上（甚致於know how）資料來共同研究，在這一方面希望觸媒製造商站在同一線上，共同來培養，才能早日完成担體到觸媒之一貫作業。茲把觸媒担體進口情形作一參考如第四表

第四表 觸媒担體之進口量

	1967 年（實際）		1968 年（估計）		備考
	數量（噸）	金額（千圓）	數量（噸）	金額（千圓）	
Alumina-Silia	150	134,000	337	280,300	銀觸媒、重油脫硫觸媒用
Alumina（塊狀）	25	9,325	20	7,460	鎳觸媒用
Alumina（球、片狀）	113.3	28,930	183.3	56,950	鈀觸媒用
合 計	286.3	172,255	540.3	344,715	

第二，同業間無謂之競爭應予以排除，由觸媒工業之特性在種類多生產量少之情況下，最好保持一種類一公司。這樣可避免無謂之競爭。但目前因有技術導入之關係恐無法做到，但將來可考慮盡量採同一種類之集中生產方式，即對業界之發展有好處。

第三，國產技術之開發，觸媒往往在偶然的機會或研究室被發現，例如著名之 zeiglar

觸媒、Natta 觸媒等。這些在研究室所發現之觸媒要如何應用於工業上是一個重要的關鍵，今後希望學會，就是學術界應與使用者密切地連結在一起共同研究才不致於脫節，能做事半功倍之效。

第四，降低成本之問題。過去觸媒價格佔成品成本或建設費用之比率不高，所以大家仍不覺得事態之嚴重，但最近觸媒之價格高漲已佔建設成本之２～５％，將來會再提，一些觸媒已超過10%以上（重油脫硫）。所以觸媒除了在性能方面，在價格方面，要如何獲得價廉物美之觸媒為今日大家所追求之目標，要作到這個地步，觸媒製造商應負起責任，今後在企業合理化下，企業間應同心協力來合作。其重點是集中生產，共同購入原料，共同開發担體等。

有人說日本之產業已進入重化學工業之階段，但與歐美相比化學工業仍甚落後，反過來說要發展的地方仍多，因此作為基礎資材之觸媒今後發展的必定迅速，只要朝這方向去努力必具將來性。現在把觸媒進口之種類以及國別列表作一個參考，其中以美國最多約佔50%，在1966年共進口22億3,332万日幣，其中美國佔11億1,477万。

第五表　進口國家別

釩觸媒	公斤	金額(千圓日幣)	Silica-Alumina觸媒	公斤	金額(千丹)
法國	7,020	15,857	美國	444,221	73,745
西德	59	89	法國	20	51
美國	83	604	合計	444,231	73,796
合計	7,162	16,550	其他觸媒		
白金與鐵觸媒			英國	607,098	475,753
荷蘭	30,083	268,124	荷蘭	7,060	4,844
法國	40	354	法國	39,565	41,313
義大利	20	880	西德	156,387	145,191
英國	221,280	62,198	義大利	550	394
西德	16,666	44,532	美國	783,580	834,099
瑞典	32,932	26,670	丹麥	31,890	29,121
美國	435,145	206,324	比利時	2,200	3,179
合計	731,166	609,082	合計	1,697,330	1,533,894

丙、化學品之原料供需

～鎳、鉬、鎢、鈷、白金族金屬、釩～

一、鎳

鎳除了當金屬使用外還有很多化合物，如硫酸鎳、硝酸鎳、氯化鎳等多種。用於觸媒、電鍍鎳和硫酸鎳用量最大。以品種之使用情況如下：

◎硫酸鎳；住友金屬礦山公司月產 240 噸，志村化工公司月產 150 噸、三井金屬鑛業公司月產 35 噸、日本鑛業公司月產 30 噸，合計月產 455 噸，雖然三菱金屬鑛業也有產但與三井、日鑛，一樣都是煉銅之副產所回收者。

最近電鍍需要量大增，但生產無法配合生長，所以必須進口予以補充，每月約進口 100 噸（關稅 20%）。需要面是觸媒用每月 50-60 噸，主要還是用於電鍍。只有一小部份用於氧化鎳之原料。

價格是含鎳 22% 者每公斤 350-380 日幣（批發價），進口者較貴每公斤約 400 日幣。

◎氯化鎳；生產者以住友金屬鑛山公司、日本化學產業二家，月產共 50-60 噸，志村化工公司亦有少量產出。也有一部份是進口，關稅為 15%。主要用途是用作電鍍之試藥。

價格是含鎳 24% 者每公斤 470-500 丹（批發價）

◎氧化鎳；月產 50 噸分別由住友金屬鑛山、正同化學、日本化學產業、日興化學產業等公司所生產。用於電視等之着色材料，價格是含鎳 77-78 % 者每噸 120-150 万丹。觸媒用氧化鎳大部份由 Inco 進口，關稅 20% 。

◎鎳觸媒；鎳觸媒有合金鎳（鎳與鋁之合金 1 ：1 製成粉末使用）、蟻酸鎳觸媒（製一噸觸媒需硫酸鎳6結晶水者1.18 公噸為餅狀觸媒）、鎳之甲烷化觸媒（氧化鎳浸於高活性 Alumina 担體）、重組觸媒（鎳浸於 Alumina 、Magnesia 等）、鎳、矽土觸媒等各種。

◎鎳金屬；依通產省之統計資料、鎳金屬之需要估計和第一表所列，無論是觸媒用，電鍍用國產者約佔⅓左右，其餘⅔要靠進口。

汽車需要電鍍部份，因國產汽車成長快速，所以在這方面之需要量大增，在 1967 年車用 Ni 約佔 22%，在不久將來將達 30%以上。

觸媒用 Ni 於 1967 年下半期約需 255 噸，與前期相比增加 37% ，每年需 489 噸與前年比增加 169 % 呈大幅增加。

二、鉬

觸媒用之鉬幾乎以氨化合、鉬酸胺之形態而使用，尤其是重油脫硫觸媒用之鉬觸媒將大量增加，又鉬酸鈉用於媒染劑、發色劑、肥料等。鉬紅是無機顏料中最具代表性之紅色顏料。

依通產省資料、鉬之化學品生產與鉬鑛石之供需如第三、四表所示，鉬之供應情形與價格較安定。

第一表　鉬化學品之生產（純鉬，單位噸）

	1965 年度	1966年度	1967年度
鉬酸鈉	95	157	130
鉬酸銨	114	64	140
鉬　紅	410	480	600

三、鎢：

觸媒用以鎢酸銨為主，鎢酸鈉即用於染媒劑，化學品等，其用途極廣。

依照通產省資料鎢化學之生產（與鑛石供需量*）如第二表。*省略

第二表　鎢化學品之生產（純份計，噸）

	1966年度	1966年度
鎢酸銨	4	4
鎢酸鈉	18	18

四、鈷：

氧化鈷通常有二種，一種是含鈷 75 ～ 76 %之 Gray color ，另一種是含鈷 72 % 左右之 Black color。氧化鈷用於陶磁器等之着色。

灰色者主要用於顏料、觸媒、塩類、塗料等，而黑色者用於琺瑯打底。

觸媒用始於 1963 年，以鎢金屬粉（Cobalt Metal powder）之形態而使用，之後消費量迅速增加。

氧化鈷與氧化鎳共同用於 Ferite製造。至於硝酸鈷、醋酸鈷等亦用於肥料。1966 年進口鈷 2031 公噸用於觸媒者 129 噸佔 6 %。

五、白金族金屬

化學工業或石油精製使用大量之白金、鈀等白金族金屬。日本國內之銷量沒有正確之統計，但美國在 1966 年之白金消費量是，化學工業（154,000英兩），石油煉製用（88,000 英兩）對白金總消費（ 47 万英兩）各佔 33% 與 15%。

鈀大部份用於電器工業之接點用約佔 60%，於日本之觸媒用白金、鈀約佔全體之 20 %。來源大部依賴進口。分別列表如第三、四、五、六表所示。

第三表　白金之進口量（海關統計、單位公斤）

國　別	1964 年	1965 年	1966年	1967年（1～6月）
香　港	-	7	4	
英　國	2,082	1,638	1,750	1,026
西　德	113	285	439	472
瑞　士	228	79	135	
蘇　聯	1,366	-	2,778	1,873
美　國	943	841	560	309

加拿大	30	-		17,263
捷克	13	51		
法國	-	20		
荷蘭	89	25		
合計	5,157	5.550	5,668	3,699

第四表　鈀之進口量（單位公斤）

國別	1964年	1965年	1966年	1967年（1～6月）
西德	21	9	5	62
英國	1,196	1.042	1,780	703
蘇聯	3,770	6.615	8.990	4,190
捷克	-	-		17
美國	178	332	843	21
荷蘭	-	101	193	
加拿大	54	-		
匈牙利	-	-		
合計	5,219	8,099	11,812	4,994

第五表　銠之進口量（單位公斤）

國別	1964年	1965年	1966年	1967年（1～6月）
英國	33,8	21	34	4
西德	4.6	4	10	3
蘇聯	57.7	90	112	148
美國	31.9	17	32	12
加拿大	0.3	-		1
合計	128.3	132	189	170

第六表　白金族金屬之價格（1967年9月）

鉑	2,050弗／公斤
鈀	490 〃
銠	3,200 〃
釕	1,000 〃
銥	2,600 〃
鋨	7,670 〃

六　釩

釩之化學品中以製造硫酸用之觸媒五氧化釩為主，其成分組成約為 V_2O_5 8% 、K_2O

7% , SiO_2 70%。

釩亦使用於顏料作為黃、青之發色劑。

原料之V_2O_5 由於各國鐵鋼業之發達需要量大增，且作為非鐵合金之添加劑、化學工業之觸媒等需要量亦迅速增加，於是產生世界性供不應求之現象，至1966年達到最高潮，於是美國政府提出儲備量以應急。所以歐洲各國以及日本不生產之國家開始如何回收釩，以減輕進口壓力。

另一方面，部份消費者已感到釩之不足，於是開始研究釩之替代品，以減低釩之需求量。好在此時蘇聯向歐洲放出很多含有釩之銑鐵渣，至1966年末期需求開始好轉。之後，美國開始使用鈾作為原子能發電，此計劃提早實施於是釩之需求趨於平衡。

但至於釩之增產體制仍未建立，世界各國都在注意含釩磁鑛（南非）之大規模生產釩計劃。此計劃是由 Highveld Vanadium and Steel corp Ltd (Angro American Corporation of South Afria Ltd.之子公司）利用生產銑鐵之時，含有釩之殘渣（V_2O_5 約25% FeO 約40%）作為釩之回收原料出售給美國、歐洲、日本等國家，換算為V_2O_5 年產能力約10,000噸，價格亦國際化，預備在1969～1970年 開始正式供應，這樣一來可以使供應源安定。

日本之釩自給率甚低，大部份要依賴進口，因此遇到供需不平衡時，日本不得不化費很高代價來爭取貨源，這是一個工業大國所不應用之現象，所以今後希望能把握住貨源，最好自己生產以免受困，有關一此釩之統計資料列表供參考如第七、八、十四表所示。

第七表　釩之進口量（單位：噸V_2O_5）

	1964年	1965年	1966年
西　德	171	248	141
美　國	319	344	1,100
南非共和國	568	274	348
其　他		23	23
合　計	1,058	889	1,612

第八表　美國之釩化學品消費量（單位噸V_2O_5）

	1965年	1964年	1965年
Ferro Vanadium	3,730	4,640	6,550
氧化物	210	220	220
Ammonium metavanadate	200	240	280
其　他	560	660	590
合　計	4,710	5,750	7,630

第十四表　V_2O_5 價格之變動（V_2O_5 每磅之美元，CIF 日本）

	1965 年	1966 年	1967 年
1～3 月	0.93~0.92	1.50~1.80	1.80~2.20
4～6 月	1.10~1.185	1.85~2.40	1.50~2.20
7～9 月	1.185~2.25	2.20~2.5	
10～12 月	1.285~1.35	2.00~2.35	

註 Ferro Vrnadiam（V.50%）　1967 年 5 月時折算　純釩之價格為 44,000 日元（廠價）

丁、日本國立研究機關之觸媒開發體制

工業技術院所屬之研究機關中，有關觸媒之研究主要在東京工業試驗所。資源技術試驗所和大阪工業技術試驗所也有觸媒開發研究但其規模沒有東京工業試驗所大。茲將這些研究所在1967年度，有關觸媒之研究內容與至現在工業技術院所取得之有關觸媒之專利作一報導。

一、工業觸媒技術有關之研究—東京工業試驗所

[目標]：有關工業觸媒之技術，是合成化學工業之基礎技術，所以它是一個很重要之角色，為了配合世界各國技術之急速進步，日本民間企業所進行之實用觸媒研究，其基盤之工業觸媒有關之系統基礎研究，出現在強力之國立機關是一可喜可歌之事。為了要符合大家之願望東京工業試驗所對工業觸媒之研究特別加強擴充，研究對象分為工業觸媒之活性、物性，以觸媒反應機構，使用觸媒之合成反應，觸媒工學等。

[經緯]：至目前之研究內容是甲醇合成用、不飽和烴之聚合，以加氫用觸媒、氧化用、還元用觸媒、金屬 Carbonyl 觸媒等作為研究之對象，今後將擴充觸媒之 macro 構造，結晶構造、電子構造、磁氣化學構造等特性之探查，並作提高觸媒性能之觸媒構造因子之基礎研究，確定各種反應爐之合理活性測定法，收集提高反應爐產率所必需之基礎資料，觸媒形態對粒內擴散抵抗之活性降低、粒內溫度分佈，副產物之影響而使活性降低等加以檢討，並參照研究結果改良觸媒之成型法。又，觸媒之應用研究；氧化反應觸媒、還元反應觸媒、聚合反應觸媒、烷化反應觸媒、異構化反應觸媒等之加強研究。

[內容]：

1. 觸媒基礎：

(1)觸媒活性測定法之研究：自 1967 年度起以能確立氣泡塔反應用觸媒之合理活性測定法為研究目標。因此要處理反應爐內有關物質移動，查出氣液接觸反應爐影響效率之原因。

(2)觸媒物性之研究：觸媒之表面積、細孔之大小等特徵構造之究明、Xray繞射法之結晶構造或化學結合狀態之測定，利用磁氣方法測定構成因子之氧化狀態、採用電子顯微鏡、Xray 微細分析儀以探明觸媒之微細構造、使用質譜儀測出碳氫化合物與重氫之交換反應、等等方法以追求觸媒性能間之特性和關係，藉以開發高性能觸媒。

(3)接觸反應機構之研究：

(a)氣液反應機構之研究；使反應液含有可溶之金屬 Carbonyl 以及使用錯體觸媒在高壓下對一氧化碳附加反應，測定其合成及速度，追踪放射性同位素及粒子在反應中之動態、以解明觸媒活性錯體在接觸反應機構中所担任之機程。依此研究結果作為一氧化碳之有效利用並開拓其應用範圍。

(b)對接觸反應速度之壓力效果研究；測定氧化觸媒在不飽和烴之加氫反應速度所加壓力效果，並查明觸媒活性錯體在變遷狀態之構造。同時研討氣相超高壓反應所必需之超高壓技術。

2. 觸媒應用

(1)氧化反應用觸媒之研究

(a) 液相氧化觸媒

◎不飽和烴氧化觸媒：在研究由醋酸與乙烯直接合成醋酸乙烯之反應當中，繼續探索 Pd 以外之金屬觸媒替代品及不受 Cl 浸蝕之觸媒系等。尤其在液相不均一系觸媒，性能優秀之金屬苯二甲藍（Phthalocyanine）觸媒在環氧化（Epoxy）中，再予以詳細研討它優秀觸媒性能到底來自何處？

◎醛（Aldehydes）類之氧化觸媒：由不飽和醛之氧化合成不飽和碳酸之觸媒 Cu 系均一與不均一，予以研討並進一步研究錯體觸媒之反應。同時對氣相接觸氧化法深入研究。又，對三氯乙醛（chloral）之液相氧化、三氯化醋酸之合成法等之可能性研討，並比較難於被氧化之 Chloral 之有機化合物之氧化反應所使用之 SD 觸媒或其他氧化還元 Redox 系觸媒等以探討其優劣性。

◎苯誘導體之氧化觸媒；已予以實施之甲苯，二甲苯氧化觸媒之過剩濃度效果再加深度研究並擴大為各種苯之誘導體之氧化，以解明是否有同效果之本質。

(b) 氣相氧化觸媒

◎不飽和烴氧化觸媒；不飽和醛之合成觸媒有 Cu_2O 系，Cu-Se 系、Mo-Bi 系等，加之東研所發現之 FeAs 系、MoAs 系等多種。於 1966 年對新觸媒 FeAs 系和 MoAs 系之反應作一般性之檢查，1967 年度將更進一步地對上記各種觸媒作物性論之研討，並探究 α-corbonyl 化性能與觸媒物性間之一般關係。由不飽烴接觸氧化法來合成不飽和羧酸（Carboxylic acid）時對已有之有效觸媒作基礎研究，探索其他有效之觸媒。至於 FeAs、MoAs 系觸媒進一步地研討與其他有機接觸反應之適用性。前已述之乙烯與醋酸在液相直接反應之不飽和烴氧化觸媒是否可應用於氣相接觸法，這也是一件有很趣之工作。

(c) Ammoxidation 觸媒：東工試驗所發現之 Ale-Mo。Fe-P 系觸媒為中心，研究 P-vylene 之 Ammoxidation 觸媒之物性與前述之優良 Ammoxidation 觸媒比較有何不同之處，其原理安在？又對 O-xylene 之 Ammoxidation 研討其速度論並探明其反應機構。之外，對各種不同之烷化苯誘導體所進行之 Ammoxidation 觸媒之活性作一比較，並求取苯誘導體之構造與觸媒活性間之關係。

(2)還元反應用觸媒之研究：

(a) 乙炔系；不飽和碳氫化合物，亞烷氧化（Alkylene oxide）等之聚合用觸媒。

◎高聚合用反應觸媒：α-Olefin 之立體規則性聚合觸媒，有機金屬化合物（Al 或 Zn 化合物）—過渡元素化合物—由第三成分所製成之三元素觸媒，尤其該研究所發現之有效第三成分為中心，究明觸媒作用，所扮的角色予以追求第三成分與有機金屬化合物間，或過渡元素化合物間之反應內容。又這種三元素觸媒對 Butadiene 等之 Diolefin 之立體規則高聚合有何作用一幷予以研討。

◎低聚合反應觸媒；有關金屬 Acetyl Acetone 塩作為氯化乙烯（Vinyl）聚合觸媒時，其活性之金屬種別、添加物及聚合溶媒之效果等作一系統性之研究，並觀察觸媒之作用機構。對於 Cyclo Octadiene、Vinylcyclo-hexane 等之環狀 Olefin 之 Zeiglar 型觸媒作為 Butadiene 之低聚合觸媒時，添加各種不同化合物會產生怎樣之影響。現在已獲得某種有機錫化合物對某種聚合性有影響，所一幷追求觸媒之構造與錫化合物之聚合性

之關連。

(b) 不飽和脂肪酸之重合觸媒；繼1966年度之研究，對過渡元素化合物作為亞油酸（$-C_7H_{31}$）之聚合觸媒作用深入調查，又過去所檢驗之觸媒對 Olefin acid以及混合脂肪酸之適應性及聚合反應機構一幷予以研討。

(3)異構化反應用觸媒之研積：

不飽和油脂及 Olefin acid methylation，linolicacid methylation 等之單體脂肪酸 methylation 為對象，繼1966年予以研討硫磺及過渡元素觸媒所作用之異構化反應，並對觸媒之作用機構予以究明。

(4)脫氫反應用觸媒之研究：

◎氧化脫氫觸媒：由碳氫化合物、酒精等利用接觸脫氫反應，作為 Olefin 、corbonyl 化合物之合成手段是非常重要之一件事，但由生成之氫氣會產生逆反應，所以無法把氫氣產率提高，且為吸熱反應等之缺點。至於氧化脫氫法即無比缺點所以成為今後重要之製造單元，但這方面研究者不多，計劃從基礎研究着手，至1967年預定由 Butylene 作 Butidiene 合成，由 ethyl Benzene 作 Styrene 之合成反應作更詳細研究。

3 觸媒工學：固體觸媒製造工程之物理化學、工學之研究。

基於1966年製造工程研究之成果所改良之成型法，應用於担體之成型，並浸漬於觸媒物質並對各種觸媒在反應時所產生之這種問題予以研討，由上述之成型法所得到之成型物，究明其構造在化學上，光學上以及電氣等之物性反應之變化，確立對成型物之試驗方法以求取觸媒製造工程之管理資料。

三、重油之直接脫硫技術—湧騰觸媒床方式（東系工業試驗所）

［目標］：燃燒重油時所產生之亞硫酸瓦斯，為大氣污染之重大原因，是今日公害問題之主題，為防止此公害可採取重油之直接脫硫。但這個技術之成功完全要靠脫硫觸媒。因此對加氫脫硫觸媒之活性、物性以及脫硫反應有關之研究。為了要獲得本技術之工業上開發之基礎資料，實施反應工業有關之研究。

［經緯］：把工業觸媒技術有關之研究所積蓄下來之各種觸媒之物性，製造方法與機械強度、湧騰觸媒床反應用觸媒活性測定法及還元反應用觸媒等資料，例如加氫反應所使用之鎳觸媒技術，可否應用於重油之直接脫硫。

［內容］：

(1)利用硫化物之多元觸媒以加壓釜（Autoclave）、分批（Batch System）方式實驗接觸媒式重油加氫脫硫反應，追求本反應之機構，根據這實驗來探索耐毒性且富於活性之觸媒之存在。

(2)對脫硫觸媒之各種物性、形狀、製造方法與機械強度以及活性有何關係，實施有深度之研究。

(3)對重油中之觸媒粒子懸浮於液系統流動層型式之反應，實施連續反應裝置以研究其反應工業之原理，來收集工業裝置設計之基礎資料。

三、重油之直接脫硫技術—固定床方式（資源技術試驗所）

［目標］：隨着重油消費量之增加，大氣中放出之亞硫酸瓦斯量之規定愈嚴，所以

公害防之技術開發有待加強。因此本研究在於重油加氫脫硫之企業化為中心之實用觸媒開發研究，其目的在建立國產脫硫技術之基礎，進而應用於企業以解決重油脫硫問題。

［經緯］1966 年度曾使用三座 Autoclave 以及小型固定床連續試驗裝置一座，以開發觸媒之研究。所使用之觸媒為 Co-Mo-Al_2O_3 系數幾十種在溫度 400 °C 、壓力 500 大氣壓、LHSV=1 ，氫氣／油＝ 1,000 之條件下，採用卡富治重油含硫 4.2 % 為原料作 50 小時之連續操作之結果，獲得幾種觸媒有效脫硫率在 80% 左右。

［內容］：1967 年度將繼續 1966 年度之研究，以 Co-Mo-Al_2O_3 系觸媒為主以進行研究，並考慮 Ni 以替代 Co 或并用、其他成份之添加、調整方法或担體之改善等之深入研究。同時對觸媒之物性、型態與選擇活性、耐久性之相關關係之追求，盡早完成實用觸媒。其次在反應時成為觸媒活動劣化原因之原料油中成分之動向、作用氧之探明，並對製品性狀、氫氣消耗量等有所研究。

四　高分子合成後其觸媒研究（大阪工業技術試驗所）

有機金屬化合物之合成與其應用、極性氯化乙烯化合物之聚合、不飽和類之共聚，之外 Anion 聚合觸媒尤其利用配位陰離子聚合觸媒作為丙烯醛（Acrolein）之聚合研究，以及過渡元素系觸媒用於不飽和烴類之聚合研究等。

五　廢瓦斯處理之研究（大阪工業技術試驗所）

1. 一氧化碳之收集並利用；銀離子及銅離子之一氧化碳錯體在種種條件下，研究其反應性尤其 Co 與其他化合物作用時之性質。開發銀 Carbonyl 及銅 carbonyl 之實用用途。

2. 瓦斯吸收用活性金屬氧化物之研究：

研討 PbO_2 、MnO_2 、NiO 、FeO 、CuO 或混合氧化物之化學活性，並研究 SO_2 、N_2O_4 、CO 、HCN 氣體之吸附劑或氧化觸媒之利用。

六　有關工業所有權：

工業技術院所屬之各試驗研究所之研究及其成果中，職員所發明、考核者依工業技術院發明規章，其專利由工業技術院長來繼承，至 1967 年度，國內、國外獲得專利者共 2,716件，其中有關觸媒之專利如下：

東京工業試驗所（工業技術院有關觸媒之專利）

專利號碼	許可年月	
197003	27. 9. 11.	cyclo Hexanol 之氣相脫氫用非粉狀合金觸媒之製造法
204786	28.12.23.	
197547	27.10. 2.	一氧化碳轉化觸媒之製造法
198066	27.11.14.	Organo-Halogen Silane 合成用觸媒製造法
219568	30.11. 7.	油脂之異構化觸媒之製造法

資源技術試驗所

290408	38. 8. 29.	金屬 Carbonyl 觸媒之含氧化合物合成法
410108	38. 4. 10.	OXO 合成法所使用之鈷觸媒之再生
452040	40. 2. 6.	Silica-Alumina 系觸媒之活性化法

附件二

觸媒工業在日本1970年時的情況

日本產業構造審議會化學工業部會觸媒分科會報告書

一概說：這一次大會給我的題目是「1970 年代對於化學工業所實施政策之方針」，同時在部會下面設置一個觸媒分科會之新單位，由我來負責，本單位之主要工作是檢討對於今後在化學工業政策有密切關係之觸媒技術。

今後化學工業之發展過程不會像以前那樣急激成長，而是盡量避免革命性之變化，腳踏實地不斷地保持漸進的速度以達到進展之目的，這種進展為配合社會之需要已演變為多角化之路線。

談到多角化有二個主要之目標，第一是事業地區之多角化，也就是展開國際性之事業，第二就是事業方面之多角化，也就是對於現在所用之原料以及最終產品，發展其有關連之新產品。這方面已成為目前我國各大企業經營之方向。

因此以後對於化學企業有關方面之開發會很顯著地增加，目前所稱謂化學工業之產業業概念，將來可能產生很大的變化，也就是一切都要配合社會之需要而變化以達到貢獻社會之目的，所以會不斷地開發化學企業有關方面之新技術。為發展化學工業與社會需求互相配合之方向，必須先研究 1970 年代化學工業技術之特色而後作為今後發展之基礎。

把以上所述作為將來對化學工業發展之預測時，不可否認的，其有關之觸媒所担任之角色是非常重要之一環。現在就以此觸媒問題來談一談。

化學工業有今天之發達應歸功於觸媒技術之發展亦不為過，因此可以說觸媒技術也是化學工業技術之命脈。例如尿素及甲醇之合成，現代之石油煉製，以及石油化學製程等都是由於觸媒技術發展所致。也就是說，觸媒之開發改變了化學工業之進料；改良了製造過程技術而促使化學工業之成本降低，品質提高等之經濟價值。

目前，我國在社會版最熱門新聞就是公害問題，因此若公害問題無法解決，即我國之化學工業就無法發展，所以若要發展化學工業更上一層樓就必須考慮(1)對目前所發生之公害能予以克服(2)開發無公害之化學工業新技術。要解決以上兩點必須借重觸媒技術，因此觸媒技術更成為衆人所寄託之所在。公害方面之觸媒對象有硫化物、氮化物、一氧化碳等之大氣污染以及各種臭水、污水之處理。

除去公害之手段不外乎採用化學或物理方法來處理，近年來對於極稀薄之排出濃度之污染物質亦要求要除去，對於這種微少物質之處理以現有之技術已無法應付，若要滿足社會之要求必須依靠特種觸媒之開發，這是大家一致的看法。因此我要在這裡特別指出目前要除去公害之最有效手段就是盡快開發新的能除去公害之特種觸媒為當今之急務。

在這種情況之下來看看國內產業發展及防止公害上，最具重要性之觸媒技術發展情形，其技術基礎是多麼薄弱，開發體係又欠準則，因為開發觸媒之特性，不只是觸媒製造造商之問題而與使用者之化學公司、化學工程公司等都有密切關係，因此這幾個單位必須要共同一體來解決，才能事半功倍。

本分科會將站在這個立場提供一些開發觸媒之技術問題，並審議解決方法之對策，以及將來可能變遷之方向，現在已獲得一個結論除在這裡報告以外，本會對將來之體係將繼續審議與研討。

二　需要開發觸媒技術之領域

以日本產業及化學工業為前題，在那一方面最需要開發觸媒技術是許多問題中最重要、最緊急問題，既然觸媒所扮演之角色是如此的重要，那麼在研究之前更不能隨隨便便地進行，必須建立觸媒之研究體係與正確之方向。現在最迫切的可分為社會大衆與化學產業所需要的為首。

(1)社會大衆所需求：

1970 年代之產業發展，必以解決環境問題為前題，確立防止公害技術與無公害製造工程之開發。防止公害之技術可分為物理、化學、生物學等之各種技術，以環境污染物質及濃度之不同而採用單獨或複合技術來處理。

隨著環境基準之嚴格化，要單獨技術來解決環境問題已漸漸困難，必須借重各項技術之特點予以配合，換言之，就是需要建立整體體系的時候。

與其他防止公害技術比較下，觸媒技術所具有的最大不同就是，它能夠把稀薄、極微量之環境污染物質能迅速且完全地除去或分解成為無公害之成分。

以汽車排氣淨化系統來說，當然可考慮燃料等配方之改善，但以觸媒技術作為最後階段之淨化為最適合且最理想之措施。再說有些防止公害之技術可能無法完美且功率不高，因此就要期待新觸媒之開發。

防止環境污染由於個別條件之不同，須分別開發富於活性，或選擇性之實用觸媒，因此為了保全良好環境，觸媒技術必須成為整體的一環與其他防止公害技術成為一體來發揮它特有的功能，這是我們要期待的。那麼環境污染我可分為：

1. 空氣污染：汽車及飛機之排氣、工等廢氣、排煙以及燃料中之污染物質，大家都希望有效地，發展更好的技術來防止大氣污染。

有一點可作為參考的，就是汽車排氣淨化最有效的方法就是觸媒式，又對於三氧化硫氣體之公害，最好是有良好的燃料油脫硫之觸媒、或若在其排氣中利用活性炭、鎂化合物等觸媒予以除去硫化物。對於氮化氣等之除去也多採用觸媒，我希希望觸望在這一方面能夠改良其技術，擴大應用範圍，以作到完全無公害之程度。

例如燃料油處理之代表，首推重油脫硫，現行之方法有直接脫硫與間接脫硫，但都無法使硫份降至無害程度，於是從燃燒後的排氣來處理，這種設備不但增加工廠之成本，且既存設備亦無法解決至理想程度，因此必須建立新的且便宜之重油直接脫硫觸媒，為跟本解決之法。

2. 污水處理：污水處理可利用氧化來予以脫色，但除去有害、有臭物質時總要想到觸媒技術，可否由它來解決。

現在對於排水處理一般都除採用活性污泥法。但這種方法仍有很多有害成份無法除去，同時污水裡有很多物質容易使其活性降低，所以這種方法對於較嚴格的規定是無法適應，有時可與活性炭並用但費用增加很多，而發生經濟上的問題。若能發展觸媒技術即可縮小設備、運轉費用之降低，提高處理精密度等。且可符合經濟上之目的。

3. 廢棄物之處理：廢塑膠之處理最具有代表性的方法是分解處理法，又考慮到有用成份之回收，最理想還是要用觸媒。

最近在美國曾經利用鉀系觸媒對果菜屑、木材屑製造出液體油，由此可見利用觸媒

不但可以免去燒廢、埋棄等之額外處理且可由廢棄物收回有價值的東西。

4.防止臭味：消除惡臭成分之技術是屬於稀薄系統高流速反應，也就是高度之觸媒技術。

目前已有種種除臭方法，其中以觸媒法被認定可能對惡臭物質之氧化作用最為完善，若假以時日將可達完美程度，這是現在大家所期望的，因為目前之觸媒法缺點就是觸媒壽命太短，如能予以延長即可達到很有功效且完全無毒化之地步。

5.開發無公害之製造工程：由防止公害之需要，一般化學工業製造工程都採用密閉系統，但這是消極的作法對根本之解除公害仍無多大的幫助，因此若要根本除去公害最好是開發新的無公害之製造工程。換言之，要達到這一點還是要依賴 優良觸媒之發現。

例如，以乙炔為原料，水銀塩為觸媒製造乙醛(Acetaldehyde)、氯乙烯(Vinyl Chloride)時，在排水中留有害之汞化合物，但現在已有完全無公害之金屬塩作為觸媒，且採用乙烯為原料之方法。又使用鉍、鉬(Bismuth,Molybdenum)為觸媒製造丙烯腈時會產生大量之硫胺，但現在由於觸媒之改良以調節硫胺之大量產生。以上所述二個例子就是製造工程之改變而產生無公害，今後也將循這個路線把所有公害之製造工程無論是大小能予以革新。

(2)化學產業之需求：

為配合化學產業多角經營之構造變化，所賦於觸媒技術的重任，將急急地增加且希望能夠很快地解決化學產業上之問題。總之這也是觸媒技術的進步問題。

1.進料之轉變：過去一直是石油化學的基本原料之石油腦，受到多角化之影響國際上已漸漸改變，石油腦並非石油化學惟一的原料，例如現在已有柴油、重油甚至於原油直接裂解做為石油化學之原料，又利用天然氣、煤炭、或能源工業廢棄物之再利用、二氧化碳之利用等都是目前研究的課題。

2.製造工程之改變：新的製造工程之開發、或現狀工程之改良，其跟本之問題仍是在觸媒本身。譬如，生產工程之縮短，由高壓、高溫等之條件改為低溫、低壓條件；或產率之增加、大型化之可能，這些都是改進之範圍。

三、開發觸媒技術之現狀與問題所在

如前面所述希望有很多關於觸媒技術之進步與創造之新聞，但目前的情形並不令人滿意，且在發展上亦有不少問題存在。

以日本之化學工業來說，有今天發展迅速之結果其主要原因仍是從國外直接導入優秀製造技術所致，自己創造之技術實際太少，時至今日已擠進所謂先進國家，因此有需要開發自己的技術，尤其是須要資金、人才、及時間之觸媒技術，更是當前之問題。

由於日本化學工業已處於相當高之水準，直接輸入之技術已不多，所以沒有以前那麼容易來導入新技術，即使現在有新技術，由於國際間保護主義之抬頭已很難導入，因此若要發展自己的化學工業更上一層樓，必須自力更生來開發新的製造工程、新的觸媒技術，除此之外我更想不出有什麼方法來改進目前之化學工業。

開發觸媒技術之體系，已有很多私立、國立大學研究室，以及各研究機構都很活躍地作觸媒之基本研究，其研究報告年年增加，其中不乏有價值之報導，但這些很不容易被實

用單位所接受，這也就是研究單位與實用單位未能配合的原因。

要使所創造之觸媒技術能予實用化、工業化，必須使觸媒製造商、設計工程以及使用者之間互相配合，共同協力才能發揮它的效力。不過在這方面也有很多成功之例，也有很多大型計劃正在進行，但由於觸媒技術之特殊，其發展仍不甚理想，僅限於現階段之範圍。

另一方面，觸媒技術有很多原因而無法做到一元化，因為，工業研究所或研究室之成果往往有所保密，未能與各企業間互相切磋，成為進展之一大拌脚石。因此為了解決觸媒技術之發展，必須考慮以下各點：

㈠充份設置必須之機器、資料、資金以及人才。

㈡不但要做改良方面之工作，而且需長期研究之環境以作有系統之整體研究工作。

㈢為工業化而冒險（發展觸媒不一定成功有時會虧本）

以上幾點不限於觸媒特有的問題，也是化學工業、全日本產業之共同問題。不過對觸媒來說還有幾個特點：

㈠欠缺基礎研究機構與實用單位間之技術、情報等之互相交流。

㈡欠缺觸媒製造商、使用單位、工程設計部門間之交流。

欲達成高度之觸媒技術以防止公害，必須要有突破性之革新與完善之研究組織系統，若仍一味地保持既存之體制即很難完成所預期之效果。

四　觸媒工業之現狀與問題所在：

觸媒，不僅是化學的東西而是各種學問精髓之結晶，為化學工業不可缺少的東西，目前約有 90 % 以上之化學工業都在使用觸媒。如第一表所示，不幸的是半數以上之觸媒都是進口貨，雖然也有出口但與進口數量相比就有小巫見大巫之別，觸媒工業之發展也可以說化學工業之進步，這兩者之間是兩面一體的關係。

一般來說，日本之化學工業所使用之觸媒自製自用部份僅佔 6 %，其他都是向國內外公司所購進者。不過其中也有技術輸入時、或技術合作由對方指定使用觸媒之種類。這種關係者約佔進口之 10 % 。有些大規模之製造商為保持其優良實績與技術不能冒然就用新觸媒或國產觸媒，這也是造成進口觸媒增加之原因。

其次，再來看國內觸媒製造商情形，現全日本觸媒製造商包括專營、兼業、自製共有 79 家，如第七表所示，其中專營者僅 8 家。

專門製造觸媒之廠商，其規模不大都屬於中小企業，資金、人才都非常薄弱。這些企業之研究規模亦不太，其研究內容亦大部份限於改良方面，故這些企業很少有突破性之成就。

這些企業中所生產之觸媒品質與國外相比，大致相同，有些還高於進口貨，但因其規模大小、資本不夠雄厚，因此成本較高，難於競爭。

在國內不但是觸媒製造工業，使用觸媒之化學工業、以及負責設計之工程公司，其歷史短淺、規模又小、很難担負企業之風險，若與先進國家那種雄厚資金、巨型化企業以及所能負担風險能相比，真是小巫見大巫，這一點也是本國為何不能充分發揮國內之觸媒工業之主要原因。

五　今後之對策：

如前面所述觸媒技術之發展不但與化學工業之發展有密切關係，且負有重大之社會問題（公害問題）。另外由於觸媒之開發，致使原料之轉變、製造工程之改良等與企業利益相連，由這些相互問題，今後無論是企業本身之研究單位、或製造商之研究單位必須密切地連繫，互相交換情報以達到開發之目的。

提到防止公害問題，就會想到目前基礎技術是多麼地薄弱，資金、人才問題亦不能馬上予以解決，因此各企業間之開發研究仍存有不少的困難。又日本之地理環境特殊，公害之水準較外國嚴格，規定亦愈來愈嚴，因此要解決此問題不一定能採用國外技術。在這種情形之下，若要解決公害問題必須盡早對於本質之分析與根本着手，在技術方面可委託有研究基礎之大學研究室、國立研究所，觸媒製造商之研究單位、工廠設計企業之研究單位等部門共同研究，集他們的才智以期早日完成，除此之外可能沒有其他解決之方法。

以此為前提，以防止公害為中心，在觸媒新技術將展開之時，我將提一些建議供請參考。

(1)設置新的研究開發組織：

要發展我國化學工業之將來，必須開發新的製造工程之新觸媒，尤其是對公害問題必須緊急予以解決，所以我要呼籲成立一個包括官、民、學校等各界人才之新單位、稱之為「觸媒開發中心」，以建立有系統之研究體系。這樣可避免過去各自研究之缺點，國立研究單位預算受各種制度（公私）限制之困擾問題。

「觸媒開發中心」其工作內容因函蓋有關觸媒之文獻為中心之情報整理，無論新觸媒或既有觸媒對於它們之性能特性——予以分析作有系統之整理、以及防止公害用觸媒之大規模開發研究。

但要設置「觸媒開發中心」也有很多問題必須在籌備期間來討論，希對於這新單位之設立能召集有關單位，能盡早審議，不斷地予以推行，務須在短期間內達成。

(2)加強並擴充既存制度：

1. 重要技術研究之補助金制度：補助金制度目前仍是重要新技術之有效獎勵政策，但由於現在之技術提高且須要大規模之研究，其題目範圍愈來愈廣，因此研究費用之負担愈來愈龐大，也就是說現在要超越世界各國之創造性技術，其開發不是一件容易之事，毫無疑問其開發研究期間可能要長期化、所需之開發資金必然龐大，且所冒的風險也大。因此在這種情況之下，研究公害用觸媒為當今社會大衆之急務，所以為了要提高各研究所之士氣，必須把現行之補助金制度予以改善，提高金額並擴大運用之彈性。茲建議

①制度之運用不限於年度，實施長期化制度。

②一個題目之補助金不限於一個研究單位，依其內容可分配給各有關研究單位。

③補助對象之擴大與補助金額之提高。

2. 大型工業技術之開發制度：大型工業技術之開發制度是針對民間企業等對較困難之大型技術，積極提高開發研究之推動力所設之制度，今後對下列各點希望能擴大其運用之彈性。

①對於單年度預算制度所產生各種問題，其解決預算問題應具較有運用彈性之措施。

②技術開發所產生之工業所有權之處理。

③技術開發中所產生之次要技術，其運用及所有權之處理。

3.稅制上之優遇措施：

為了促進技術之開發，關於試驗研究費用之免稅額扣除制度與技術買賣所得之特別免稅扣除額制度是1970 年代化學工業進步、產業知識之交換不可缺少且最重要之兩項制度，此項制度希望能加強、擴充。同時對海外技術交易也應比照國內辦理。總之國內之技術交易所得之免稅扣除額希望能予以提高，以此作為開發新技術之動力。

(3)為了觸媒工業之成長，對於進口之觸媒必須採取關稅之保護措施：

我國之觸媒工業歷史很短，且規模不大其競爭力甚為薄弱，技術之蓄積亦不甚堅固，且所使用之原料大部分仍是進口的，所以所製成之觸媒之成本總比外國貨高，如第一表所示，每年仍有八〇億日幣之觸媒進口。

最近外國觸媒有向日本傾銷之趨勢，而日本不能製造之觸媒即提高其進口價格。從這兩點來看，要發展我國之觸媒是何等的重要。真是任重道遠。

觸媒並非一般物品，是技術知識之結晶，因此對於進口觸媒之關稅問題，不能視為一般商品而輕以貿易平衡上之事務來處理。

本着發展我國之觸媒技術為着眼點，對進口觸媒應課以應得之關稅以保護國內之觸媒製造業。

著者：觸媒分科會會長　井上辰雄

附件三

1976年圍繞在日本石油化學工業觸媒之各種問題　福田順一

一、五個問題：1.原料、2.建設費、3.需要（從略）

4.環境衛生：

日本之環境衛生因地小人多，其基準在國際上算是最嚴格的了，近來石油化學工業之設備投資對公害防止費之比率一年比一年增加。至1974年約達23%之巨。同年美國只佔12%弱、西德15%強，可見其一般。總之將來努力之方向是新技術之開發，今後對於個別技術之經濟化、個別技術之最適組合等應特別重視使之達成降低成本之目標。

5.國際競爭力

以上所談到之各種問題（石油危機、能源節約、原料價格、設備能量及實際開工成數）對於國際競爭力亦有很大之影響。日本之石油化學製品出口比率約佔20%，過去有比美歐美之大規模新設備、大衆化之石油腦價格所以在成本不高之背境之下一直保持很高之競爭力，但自從石油衝擊以來國內石油腦價格高漲，至1975年10月再漲而達世界最貴之水準，再加以環境衛生、安全投資、利用負担等加起來之費用已超過國際水準，於是日本之石油化學工業之國際競爭力一落千秋，總之要依靠新技之開發而使之大幅降低成本是日本石油化學工業將來乞立於世界之唯一途徑。

二、石油化學工業與觸媒

石油化學工業之製造工程如第一表所列，幾乎所有的接觸反應都用上，所使用之觸媒亦頗為琳瑯滿目。這個事實將為上述之各種問題提供解決之道，所以在將來對觸媒所負的任務與期待將是解決石油化學工業新技術之徵結所在。

第一表　反應種類及所使用之觸媒種類

反應 觸媒	鹼・鹼基	金屬	金屬氧化物	金屬鹽	金屬錯體
氣相氧化		氧化乙烯 醋酸乙烯	丙烯醛 丙烯腈 丙烯酸 順丁烯二酐 酞苯二甲酐	醋酸	
液相氧化				醋酸 氧化丙烯 對苯二甲酸 己二酸	乙醛 醋酸乙烯 丙酮
脫氫		丁烯 正一烯烴	丙酮 丁酮 異戊二烯 苯乙烯單體		
加氫		氨 環己烷 四氫呋喃	甲醇		
烷化	乙基苯 異丙烯苯 十二烷苯				
異構化	丙烯醇 對二甲苯				
不均化	二甲苯＋苯				
鹵素化	\			二氯化乙烯 氯化乙烯單體	
水和	甲醇 異丙醇 第二級丙醇				
OXO合成					正丁醇 OXO-Alcohol 醋酸
聚合	聚乙二醇 聚丙二醇 聚丁烯 合成橡膠 石油樹脂		中壓聚乙烯		α-Olefine 低壓聚乙烯 聚丙烯 合成橡膠(EPDM) 〃(BR) 〃(IR)

三、可期待之新觸媒：

為了解決當前之各種問題，工業觸媒之開發目標有：(1)節省資源、節省能源。(2)建設費之減低。(3)製造工程之無公害化。(4)原料轉換。(5)附加價值之提高。(6)防止公害等等。更具體一點的有下列所述之方法：

1.轉化率、選擇性之提高：

這是對節省資源、節省能源之有效方法。尤其可使既設工廠降低成本之最佳方法。例如第二表所示，由於聚合觸媒之進步使聚丙烯之觸媒原單位及丙烯原單位之提高。現仍不斷地研究聚活性之提高，譬如聚丙烯由於採用高活性觸媒將可完成無脫灰製造工程，這樣一來不單是觸媒原單位之減低，而且可以簡化製造工程，節省建設費和節省能源。我們先根據此一可能性做一個預測表如第三表所示即可了解原單位減低之一般。研究的對象要看準它仍有很大之技術開發餘地，及技術開發完成後其經濟效果特大，這是一個非常重要的問題。除聚丙烯以外，還有中低壓聚乙烯、丙烯腈、丙烯酸直接氧化法、氧化乙烯等是值得考慮之範圍。

第二表　觸媒及丙烯原單位之選移

年度	觸媒原單位[1]	丙烯原單位	年度	觸媒原單位[1]	丙烯原單位
1962	100	100 (95)	1971	40	—
1964	—	97 (97)	1974	—	94 (98)
1969	—	96 (97)	1975	30	—

第三表　目前方法與無脫灰方法之比較

	在來法	無脫灰法	削減率
丙烯 (t/t)	1.25	1.05	16 %
蒸氣 (t/t)	10	1	90 %
電力 (kW·hr/t)	700	500	29 %

2.操作條件之改良：

溫度、壓力等若能降低其操作條件，可以大幅降低其建設費及公用費。由於成本要素之改變今後將影響高貴觸媒之選擇機會。例如 Oxo 法製造辛醇 (Octanol) 時，必定使用高貴之銠系觸媒，若改一下製造工程把反應壓力降低，且減低異丁醇之副產品產量時，即可使用鈷系觸媒，兩者比較下，年產5万噸之工廠，利用後者可節省16%之成本。其他仍有一些反應例如第四表所示。

3.製造工程之轉換

要節省資源、節省能源、降低建設費、製程無公害化、等之最基本方法就是設計創新之製造工程。第五表就是其反應例，但還在研究階段，至今還有許多問題待解決，由於目前景氣衰退新設工廠之投資緩慢，所以對於這些研究新技術之工程是一個好機會。

第四表　反應條件不同，所使用之觸媒亦不同

製品	觸媒	反応条件 溫度 (℃)	反応条件 圧力 (atm)
甲醇	$ZnO \cdot Cr_2O_3$	340～400	280～380
	$CuO \cdot ZnO \cdot Cr_2O_3$	250～350	40～60
酢酸	Co 錯体	～250	～750
	Rh 錯体	～175	～30
Oxo-Alcohol	Co 錯体	120～170	250～300
	Rh 錯体	110～120	10～30

第五表　製造工程轉換之反應例

製品	反應	觸媒（研究中）	希望效果
丙烯腈	丙烯之氧化	Sb-X oxide	①
苯乙烯	乙基苯之氧化脫氫	Pd：各種磷酸塩	①
乙二醇	乙烯之乙酸氧化	TeO_2-溴化物；$PdCl_2$-$LiNO_3$	①
酚	苯之直接氧化	Cu 硼酸塩；Cu 磷酸塩	②

苯　胺	苯之直接 Amino 化	$Ni.NiO-ZrO_2$	②
苯乙烯	苯與乙烯直接合成	Pd 錯體	②
甲基丙烯酸	異丁烯之氧化	Mo-Bi Oxide+Mo-Poxide	②③
異腈化物	Nitro 化合物之 carbonyl化	Pd 錯體；Pb 錯體；Co-carbonyl	②③

註：①省資源、省能源②減低建設費③轉換為無公害之製程

4. 原料多角化：

(1)重質油：從資源有效利用之觀點、或經濟上之觀點，今後石油化學工業之原料必須漸漸採用多角化，最後將利用重油甚致於利用柏油為原料，利用重質油料為化學原料時，通常必須先予以瓦斯化。目前已有利用非接觸熱分解法產製乙烯，（如KK法等）或產製氫氣，（如 Shell 法），可參照第六表所示。因重油含有金屬所以它所用之觸媒最好是富於活性、高選擇性、不被金屬所劣化之觸媒。

第六表　重質油之化學原料製造工程

製造工程	生成物	触　媒　例
重質油 —触媒→ 水素化→熱分解	乙烯其他	$Co-Mo$(硫化物)$/Al_2O_3$
重質油 —触媒→ 水素化分解→熱分解		$Ni-W$(硫化物)$/SiO_2-Al_2O_3$
重質油 —触媒→ 氣化	乙烯其他	Na_2CO_3；$Na_2CO_3 \cdot P_2O_5$；$Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot CaO$；$Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot TiO_2$

(2)氫氣或一氧化碳之製造；利用重質油作為化學原料比較簡單之方法就是產製氫氣和一氧化碳。這種工程對於現行之石油化學體系當然無法予以全面之轉換，但由於石油腦之 漲價，新建設備時可予以考慮。利用氫氣和一氧化碳之反應來製造化學製品如第七表所示。

(3)二氧化碳：二氧化碳之利用是一個很好之研究題目。燃料經燃燒後有大量之二氧化碳產生，以往它是沒有什麼價值的東西，所以任它逸去。但目前可以作有機合成原料，但限於有 CO_2 之化學構造者如尿素、碳酸基等。若要使二氧化碳成為普遍之化學原料，雖然還有一段距離，如能盡力去研究終有來臨的一天。

第七表　氫氣或一氧化碳之反應例

反　応	触　媒
$CH_3OH+CO+H_2 \rightarrow CH_3CHO$	Co 錯体
$2CO+4H_2 \rightarrow CH_3OCH_3+H_2O$	$CuO \cdot ZnO \cdot Cr_2O_3$
$2CO+4H_2 \rightarrow C_2H_5OH+H_2O$	$CuO \cdot ZnO \cdot Cr_2O_3 \cdot K_2O$
$2CO+3H_2 \rightarrow HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	Rh 錯体
$CH_3OH+CO \rightarrow CH_3COOH$	Rh 錯体
CH_3 C_2H_5 $CH=CH_2$ $+CH_3OH \rightarrow$ $+$	Ebolite

5. 餾分之高度利用

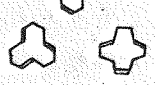
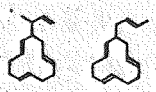
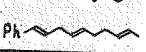
過去一般都認為石油化學與精密化學在本質上都有很大的不同。但實質上它們有密切之關聯。目前對於石油化學製品及中間餾分可以提煉成為有機合成原料，並採用適當之接觸反應製造天然物品之代用化合物、新穎合成原料，這一方面是值得去開拓發展。因為石油化學工業之大型化現代在已告一段落，所以現在是利用極細之餾分作精密化學之最好機會。其利用反應例如第八表所示。除此之外還有 Diene (c=c)

第八表　精密化學原料之石油化學製品

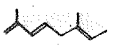
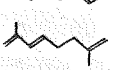
成　品	基本原料	中　間　體	反　應	觸　媒
蒽　醌 Anthra quinone	苯　乙　烯 Styrene	1-甲基-3-酚茚 1-methyl-3-phenyl indan	氧　化	V_2O_5-Sb_2O_2.H_6TeO_6
鄰 苯 二 酚 Catechol	環　己　烷 Cyclo Hexane	2-羥環已酮 Adipon	脫　氫	N.Cu-Cr/SiC
苯　乙　醇 Phenyl ethylalcohol	苯　乙　烯	氧化苯乙烯 Styrene Oxide	加　氫	Pd
甲基戊二腈 methylene glutaro nitrile	丙　烯　腈 Acronitrile	-	二 量 化	$Zncl_2$-R_2N
六次甲基四胺 Hexamethylenamine	內　己　醯 Caprolactam	-	加　氫	Co-Re
吡啶 Pyridine	甲醛Formaldehyde 乙醛Acetaldehyde 氨　Ammonia	-	縮合環化	SiO_2.Al_2O_3

類、丙烯醇醚等之寡聚合（Olegomer）等亦精密化合之合成原料，如第九、十表所示者係丁二烯及異戊烯等之寡聚合物。

第九表　丁二烯之寡聚合物

觸媒	構造式	化學名
Co 系		Methy lhepta toluene
Ti 系		Vinylcyclohexane
Ti 系		Cyclododcdeca toluene
Ni 系		Cyclododeca toluene
Ni; Ti系		Butylcyclododeca toluene
Ni 系		Phenyl dodeca (toluene)

第十表　異戊烯之寡聚合物

觸媒	構造式	化學名
Ti; Zr 系		2.6-dimetyl octa toluene
Pd 系		2.7-dimethyl octa toluene
Fe 系		Trimethyl dodeca tetratoluene
Ti 系		Dimehtyl vinyl cyclohexane
Ti; Ni系		Trimethylcyclo dodeca toluene

6.公害防止：

排煙脫硫技術已進入實用階段，而排煙脫硝技術亦已進入工業化試驗階段。脫硝工程一般以乾式接觸銨還元法處理。觸媒之性能應有(1)低溫度且活性高，富於經濟原則，(2)對於排煙中之廢塵尤其 SO_3 之硫磺氧化其耐抗性要高，今後要注重 SOx-NOx 能同時除去，藉接觸、非接觸兩法之組合應用而能降低成本。又，今後由於開發接觸氧化法而能除去排氣中惡臭等，以擴大工業觸媒之應用範圍。

四　伴隨工業觸媒之改良開發而來的各種問題

工業觸媒之開發、改良要投入龐大之研究費與長期之開發時間。如表第十一所示。表中所列者係開發各階段之所要期間與所要人之概要，因此今後之課題是如何把各階段效率化、如何降低成本與縮短期間來完成開發，改良之問題。

第十一表　開發工業觸媒所要期間與人用比率

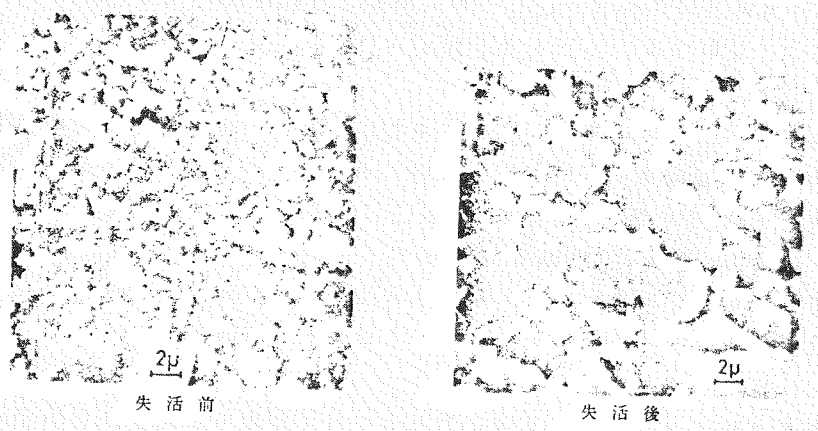
步　驟	內　容	期　間（年）	用人（％）
反應探索	反應可能性之探索	1	10 ％
觸媒探索	觸媒種類之探索	1	15 ％
觸媒工業化	最佳之觸媒組成，觸媒壽命之測驗、工業觸媒之性能分析、大量生產工業觸媒技術之完成	3	70 ％
正式檢定	工業生產觸媒之正式檢定	1	5 ％

1. 觸媒種類之選擇

最近已有接觸反應方面之成績，對於觸媒種類之選擇已有迅速且正確之重要方針。也是二次公害防止之配慮、觸媒種類選擇之重要基準。今後如能再廣集此方面之知識即可可開發觸媒種類選擇之預測方法。在現狀只好採用重覆多次之實驗次數之 try&error 之方法，最後真希望先進之科學家能早日完成更有效之反應裝置，分析測定機器之自動化、迷你型機器之進步等。

2. 觸媒之壽命

關於觸媒之開發、改良最重要且最化時間就是壽命之試驗。可信賴之實用觸媒至少要一年以上之耐久試驗，所以在試驗觸媒期間無法完成耐久試驗，因此對於反應對象、觸媒種類必先予以查明失去活性之要因，（觸媒之形態變化、活性中心之被毒害、半融、碳之析出蓄積等），所以要在各種條件下作模型試驗，在短時間內作很多種觸媒試驗是不可缺少的。最近由於物理化學之測定機器及方法進步，對於觸媒之作用機構有關之詳細探究已屬可能範圍。活性耐久之改良，或長期性再生是最重要之一環，在這一方面希望更 能有成績 出現。第一圖是觀察失活前後之觸媒表面之形態變化之一例，原為分配均勻微小粒之觸媒成分之化學結合狀態，經過嚴酷之使用條件下變化成一部份之結晶。其次有關壽命試驗效率化問題，必依賴於反應裝置之自動化、電腦化之應用。

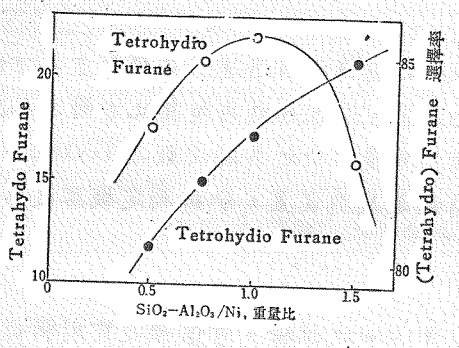


失活前　　失活後

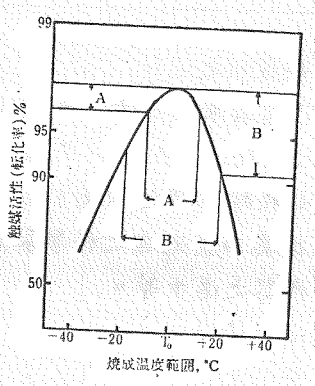
第一圖　失活前後之觸媒表面之形態變化

3. 副反應之抑制

在化學反應當中往往有副反應產生，於是反應之選擇性會被阻害，或在成品摻入不該有之微量成分而影響成品之品質。第二圖係無水琥珀酸經加氫反應，以觸媒種類之作用機能為基準調節其組成，以抑制副反應提高選擇性之曲線圖，若副生產物之量非常微小時，非常難於控制觸媒種類之適當機能，所以多伴屬於解決困難之問題。這一類之解決途徑有賴於研究者之經驗與洞察力，所以必須培養優秀研究者是一個重要的問題，也是大家所迫切期待之問題。



第二圖　無水琥珀酸之加氫反應受觸媒組成不同而變化



第三圖　觸媒燒成條件對觸媒性能之影響

4. 工業觸媒之製造

實驗室所完成之觸媒，要作為工業用觸媒仍有一段距離。因為站在反應器設計之立場所要求之性能與大規模生產觸媒之立場所要求之規範，必須滿足原來之性能，所以仍有繼續研究之必要。第三圖係決定觸媒燒成爐之燒成條件所實施之一例，這表示抑制燒成溫度範圍愈狹小時愈能製成活性愈高之觸媒。研製新觸媒的公司，通常與觸媒製造公司定有契約共同實施其燒成條件，這樣一來在觸媒工業化方面之知識與技術可以互相研究，以助日本之工業觸媒在開發上，更有效率。

5. 製造工程之設計 (Process Design)

要工業觸媒之開發更具效率化，其最重要之點莫過於自觸媒開發之初期階段開始觸媒研究者和製造工程設計者必須保持密切關係。例如製造工程為經濟性原因必需把觸媒層及反應器周圍之壓力降低，此時要配合反應器之形態需要調節觸媒之粒度、形狀、強度等。又，ziegeler 型觸媒對不純物非常敏感，所以如要保持其活性在設計製造工程時必須充分考慮它的影響，否則此種工程完成後觸媒之性能不能充分地發揮，甚至於觸媒供應者不承認工程設計，這樣一來就要損失很多時間、金錢了。

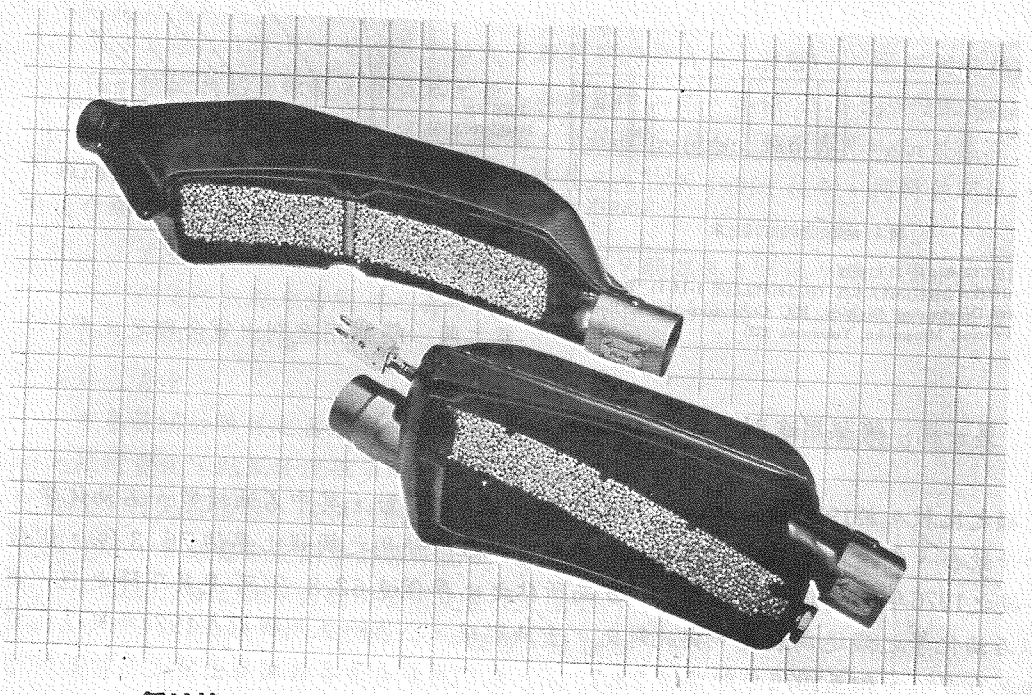
五　結論：

以石油衝擊為機會，現出日本石油化學工業之許多弱點。有鑑於此，對今後之經營、技術必須全力以赴以克服當前之難題。要在新的資源制度下，經濟環境下，乞立石油化學工業，讓它更健全地成長，無論在國民經濟上，國家之利益上，是大家所希望的。

現在雖然各公司所採取的對策多半都是緊急避難之措施，但希望能從基本上着手採用創新之革命性技術，對其基盤之工業觸媒開發更刻不容緩，所以本文介紹當前石油化學工業內部對觸媒研究之方向其請有志者之參考。

日本觸媒工業之新發展汽車排氣，一氧化碳，烴，過氧化氮（CO，HC，NOx）之轉化觸媒

汽車排氣試驗製置



觸媒轉化器

附件四　　固體觸媒之劣化與觸媒壽命

一、概論：

今日之石油工業、石油化學工業之繁榮也可以說觸媒所帶來之結果。但反過來說提高觸媒之重要度並促進日本之觸媒工業年達200億圓日幣之巨，這種功勞是由於石油化學工業發達所至。但至1973年秋季發生石油危機以來觸媒之內容已漸漸改變現狀。第一圖所示者係石油危機後1974年與1976年內之觸媒用途別出貨量比率之比較。1974年總出貨量略降為21,500公噸，至1976年才回復危機前之水準，達26,000公噸。但用途別之比率却有變動，由表可知盛極一時之石油化學工業、氣體製造觸媒等比率下降很多，代之而起是公害防止之重油脫硫或脫硝方面之工業觸媒，其比率大幅昇高。第二圖以出

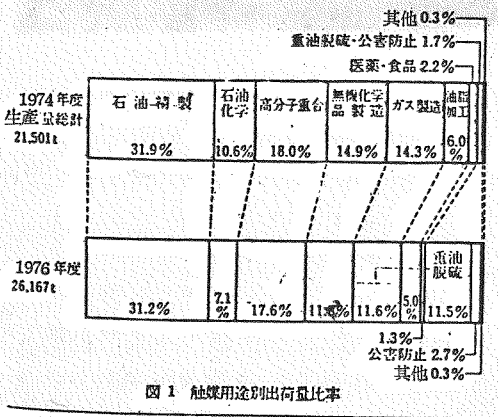
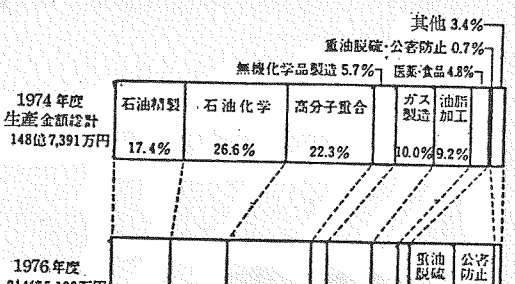


圖1　触媒用途別出荷量比率



第二圖　觸媒用途別出貨金額之比率

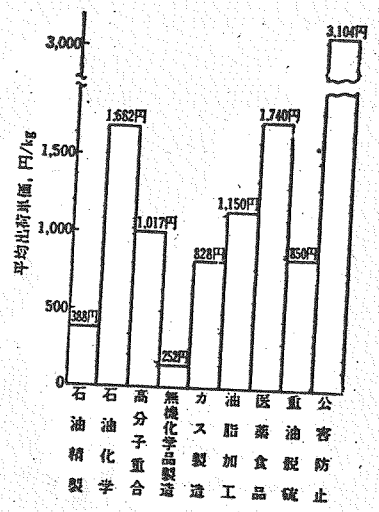
第一圖　觸媒用途別出貨量之比率

貨金額之比較。於1974年度總額是148億7,391万日幣，其中石油精製、石油化學、高分子聚合、氣體製造等以石油為原料之製造工程所使用之觸媒比率佔76.3％，但僅二年後之1976年，總額214億5,100万而所佔之比率僅達62.8％可見其下降之巨。其中以石油化學之減退為最大。與此對比，重油脫硫，公害防止用觸媒在1974年只佔出貨金額之0.7％，但至1976年卽高達22.7％。我們再來看看各種觸媒出貨之價格如何作一個比較，出貨金額以出貨量除之卽為該項之平均出貨單價如第三圖所示。由圖上得知脫硝等公害防止用觸媒為最高。過去在觸媒中比較貴的是醫藥食品等之精密化學，但至1974年以石油化學用觸媒1,741圓／公斤為最貴，醫藥食品用觸媒次之，而公害防止用觸媒只採用比較廉價者，貴的一般都不採用。但由於環境之認識與變化，再貴之觸媒都要採用，否則由於規定無法參加生產活動。也許1976年之情況較特殊，這一方面之觸媒正

* 197752年4月12日受理
** 日揮株式会社技術研究本部（横浜市南区別所1-14-1）Research and Development Division, JGC Corporation (14-1, Bessho 1-chome, Minami-ku, Yokohama 233)

在開發途上，物以希為貴將來開發成功後可能在價格方面會降低。像這樣有不斷之新觸媒產品產生，從過去之生產活動用之觸媒，到了成長時代反而受到抑制，代之而起的是非生產部門之公害防止、環境淨化之觸媒急速地發展着。

其次在既存觸媒方法中往往是活性與選擇性都是非常優良，但其中有些會產生公害，不符合環境之要求者，漸漸被淘汰以至於消失。消失之製造業中以使用水銀觸媒為首，其次是鉻、鎘等，且含有這種成份之觸媒亦漸漸消失中。像這種觸媒工業，由於環境之變遷，無論在質的方面，價的方面，已隨着環境漸漸在變化。再者，對使用過之觸媒之處理問題及再利用之問題，無論是從環境方面，或從資源方面來看，都是一個非常頭痛的大問題。依照日本通產省基礎產業局使用過觸媒資源化研究會之報告，在1975年日本全國之工業會產生 36,075 噸之廢觸媒，至1980年將增至 3.5 倍之 124,678 噸。其中佔大多數之廢觸媒為氧化氮除去用觸媒約佔總數之 36.8 %。依次為石油煉製，合成品工業、石油化學工業，各佔 23.9 %、19.2 %、11.3 %。石油化學工業用觸媒內含有多種之金屬，多達 20 種以上且各有其特點，若每種都要回收再利用既無經濟上價值又相當困難，只能發展再生、再利用之技術。同時能開發耐久性之長壽命觸媒是大家所企望的。

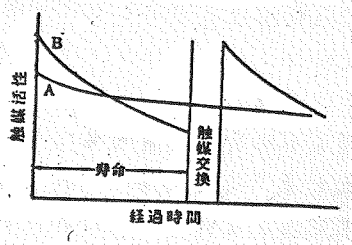


第三圖　觸媒之平均出貨單價

那麼工業觸媒到低使用到什麼時候再予以更換？觸媒怎會劣化？要怎樣才能使觸媒之壽命拉長？從這些觀點來看觸媒之壽命問題是一件有趣的事情，所以本文就以固體觸媒之劣化與壽命問題加以討論。

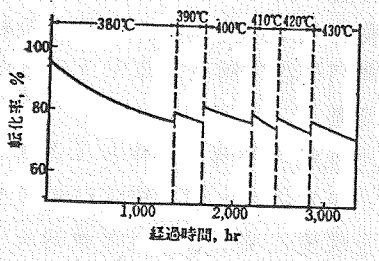
二、觸媒之壽命

一般來說關於觸媒之壽命一詞並沒有很明確之概念。但總要查明觸媒反應之長期連續運轉之經時變化，結果發現很多觸媒呈現如第四圖所示之曲線。可見其活性、選擇性漸漸減低，其理由將於後段詳述。觸媒壽命最簡單的解釋就是，其觸媒活性低於在製造工程之競爭力點所要求之最低之活性、選擇性以下，而不得不停止運轉而更換觸媒，這個期間就是觸媒之壽命。其代表性模式所畫成之曲線就是第四圖所示。模式中之 B 觸媒開始時其活性比觸媒 A 還要高，但因其劣化速度較快所以最後其活性比 A 還要低。若繼續運轉觸媒 B 之活性減低更利害，就會影響成品分離費用之上昇、產率下降、成品成本昇高等，在這種情形之下，以經濟上觀點來說要使用 B 觸媒工程不如採用 A 觸媒

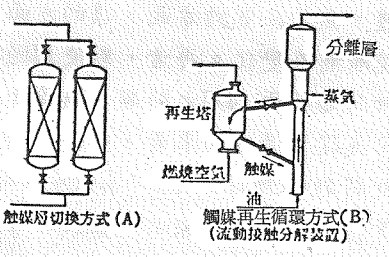


第四圖　觸媒活性經時變化

來的划算。所以必須要在某點實施觸媒之換新，在重新交換觸媒時要停止運轉，此期間會產生損失，且化費很多的經費與勞力，所以這種更換時期必須僅慎找出最適當之更換點。觸媒用到被更換為止，這段期間稱為觸媒之壽命。因此從觸媒來說它的活性劣化是漸進的、連續的，而觸媒壽命是運轉至更換點為止，這並不意味觸媒已完全失去活性，所以兩者之間存有戲劇性之變化。停止運轉是一種生產損失，所以有很多研究如何延長觸媒之壽命以減少觸媒更換次數，譬如在製造工程所容許之最適界限範圍內，把反應溫度慢慢以階梯式上升以維持觸媒活性之法如第五圖所示，其他還有使用一方面運轉一方面再生之幷行法。後者使用再生容易之觸媒，如第六圖所示，係反應層與再生並進之製造工程。第六圖(B)是FCC流動層媒裂裝置，在反應中提出一部份之觸媒在外面再生後再送入反應系中以循環方式操作之，這也是延長觸媒壽命之一例。由以上得知觸媒之壽命不一定取決於觸媒本身之性質，與所使用觸媒工程之各種條件有關。總之，若設備不必停止運轉而能予以再生，即觸媒本身劣化速度快，其壽命仍然可保持很長。又從觸媒成本來看，可以對便宜之觸媒壽命所定之容許範圍寬一點，而對不能再生之高貴觸媒其壽命容許範圍要嚴一點。



脫硫觸媒MoO_3-CoO-SiO_2樣品庫油(Kuwait Crude) 壓力1,000 Kg/Cm², LHSV 1.0hr⁻¹ H2/Oil 1,000
第五圖　觸媒之壽命延長法



第六圖　考慮觸媒再生之製造工程

現在所使用中之工業觸媒，到底其壽命有多長？因為這是一個很難於判定的問題所以一般之報告中都少有記載，只好從企業方面或觸媒製造商，從實際經驗獲得資料，大致如第一表所示。

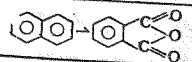
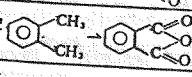
先前已說過，觸媒之壽命與製造方法有密切關連，所以同一種觸媒在不同製造方法中，其觸媒之壽命亦不相同。所以在某種方面來說鎳觸媒之壽命是不存在的。因為若反應之種類、原料之純度、反應溫度、壓力、空間速度等條件未決定以前，觸媒之壽命是無法作正確的判定。在高溫、高壓之嚴酷條件下，同樣之觸媒可能很快就會報銷，而原料精製不純亦能影響觸媒之壽命。其次反應器構造與流體之接觸方法不同等之化學工業方面之差異亦足影響工業觸媒之壽命，所以第一表之資料未盡說明各種條件，不能說一種很完善之資料，但對於各種反應所用之壽命長短足可作為參考。

三、觸媒之劣化原因

自反應器取出劣化之觸媒與新觸媒比較可以發現下列現象。觸媒原形之破壞、粉化、表面積之減少、細孔破壞、細孔阻塞、碳黑之折出、還有新觸媒所沒有的元素之折出，若是金屬觸媒，金屬粒子之成長，不同固溶體之成長等等。雖然不一定劣化觸媒都有

以上各種之現象，但至少有所述之幾種現象可以檢出，但事實上觸媒有了以上所述現象發現

第一表 工業觸媒之壽命

反應名	製造方法	触媒	寿命	反応条件	文献
C₄異性化 n-C_4H_{10} → i-C_4H_{10}	Brit. Petrol 法	Pt-SiO_2-Al_2O_3	2年	150℃, 15~30 atm LHSV 2~3	6)
甲醇氧化 CH_3OH → HCHO	CdF Chimie IFP 法	Ag	2~8カ月	600℃	7)
		Fe (MoO_4)$_3$	1年	400℃	8)
乙苯脫氫 $C_6H_5C_2H_5$ → $C_6H_5CH=CH_2$	Monsanto-Lummus 法	Fe-oxide-K 塩	2年		9)
乙烯醋酸 空氣氧化 乙酸乙烯酯製造	U.S. Ind. Chem法	担体付き Pd	3年	180℃, 8atm	10)
重組 Ultraforming	Standard Oil Co 法	Pt-Re-$Al_2O_3Cl_2$	12年	550℃, 11atm	11)
乙烯水解 C_2H_4 → C_2H_5OH	VEBA-Chemie A.G.法	不詳	3年	230~250℃, 70atm	12)
乙烯氧化 C_2H_4 → C_2H_4O	Shell Develop. Co 法	担体付き Ag	12年		13)
苯氧化 C_6H_6 →	ALUSVESSE-UCB 法	V, Mo, Bi-oxide-Al_2O_3	3年		14)
丙烯氧化 C_3H_6 → $CH_2=CHCN$	SOHIO 法	Bi, Mo-oxide-SiO_2	1~3年		15)
丙烷丙烯 C_3H_8 空氣氧化 C_3H_6 →	BASF 法	V, P-oxide-TiO_2	1~1.5年		16)
萘 空氣氧化 	Chem Fabvon HEYDEN 法	V-oxide, K_2SO_4-SiO_2	5年		17)
隣位二甲苯 空氣氧化 	Chem Fabvon HEYDEN 法	V-oxide, K_2SO_4-SiO_2	3年		17)
NO, NH_3 還元	酸鉄工業法	Fe-oxide	1年		17)
氧氯化 Oxycyclodination	—	Mo, Cu-SiO_2	1年		18)
苯加氫 C_6H_6 → C_6H_{12}	—	Ni-$MgOSiO_2$	3年		19)
		Ni-BaF 担体	4年		19)

時，也難於斷定其劣化之原因。

劣化之原因大別可分為二種，第一．在反應物質方面，第二．在觸媒固體方面。

1. 在反應物質方面之原因：

這種現象一般稱為被毒現象，也就是原料中所含有之毒性物質，被吸附於觸媒活性點上或與活性點產生反應，而使觸媒之活性、選擇性在質方面、或量方面減低之現象。這種現象又可分為把原料精製除去毒性物質就能解決與原料本身就是毒性物質而無法避免之問題。前者之情形就是對金屬觸媒具有毒性物質，有硫磺化合物或 As 、Sb 、Bi 、Pb 等含於原料中，此時只要把這毒性物質除去就能解決被毒問題。

但實際上，要把毒性物質完全除去是不太可能，所以在很多製造方法中有規定毒性物質之規格。這種規格之寬嚴影響精製成本和觸媒成本，且該兩者係對立關係。若原料本身是毒性物質是就會產生所謂碳析出現象，因此原料中含有碳化氫都是屬於這種現象。對於碳析出之機構有很多論說，但還沒有決定性之一說。Baker 等研究者曾經利用電子顯微鏡觀察碳析出現象，發現鎳表面初期生成之碳成纖維狀。又 Nielsen 等以熱天枰提出碳析出之速度論，依照該報告碳析出之初期，有誘導期間之存在，但一旦碳析出時以後成直線而大增，如第七圖所示。再往下面看 Steam Reforming 反應中觀察鎳觸媒。所謂 Steam Reformig 反應就是碳化氫與蒸氣反應，以產生 CH_4 、CO 、CO_2 、H_2 等。在工業上通常都採用 Ni 系之觸媒，此反應之特徵就是所生成之氣體都是 C_1 的東西，而沒有 C_2 以上之東西。生成瓦斯之組成與反應溫度、壓力有關與熱力學平衡計算值一致。以化學式表示即

可寫成

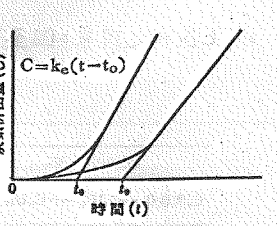
$$C_nH_m + nH_2O \longrightarrow nCO + (n + m/2)\,H_2 \quad \cdots\cdots (1)$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

以上(2)、(3)式已平衡，(1)式之碳反應中含有全反應之速率階段。因此在這些反應階段仍有某種化學品存在完成 CHx，

$$C_nH_m \longrightarrow CHx(ad) \xrightarrow{H_2O} CO + H_2 \quad \cdots\cdots (4)$$



第七圖碳析出經時變化

於是在 Reformng 反應中，這種 CHx(ad) 之反應性才是碳析出之重要角色。若 CHx(ad) 能夠很快地與 H_2O 反應而生成 CO 或 H_2，不在觸媒上停留卽不會有碳析出，若 CHx(ad) 長期停留在觸媒上卽會慢慢發生重縮合反應而析出碳。甚至於長成片狀之碳膜，

$$C_nH_m \longrightarrow CHx(ad) \xrightarrow{k_1} \text{生成物}$$

$$\qquad\qquad\quad \xrightarrow{k_2} \text{重縮合（碳析出）} \quad \cdots (5)$$

通常析出碳比成長碳之自由能要高出 1 ～ 2 Kcal/ mol，時間愈久就愈成為片狀之碳。筆者曾經探索 CHx(ad) 之構造，其方法是在觸媒上預先吸附碳氫化合物後，把氣相排除並導入重氫D_2而成生 CH_4，由可從生成 CH_4 之 D分佈求取該觸媒 CHx 之 X 值。代表性之觸媒為 Ni 金屬、$Ni-SiO_2$、Ni-MgO 三種作為試驗樣品。所求之結果如第二表所示，從表上得知 Ni 金屬單獨時對碳氫化合物之反應性非常高，所以會把碳—碳結合切斷連碳—氫結合也會被切斷。結果在 Ni 觸媒上如 $CH_{0.08}$ 所示幾乎所有碳都留下來。（指其平均值）

第二表 以 $n\text{-}C_6H_{14}$ 做進料所得之結果

触媒		Ni金屬	$Ni-SiO_2$	Ni-MgO
生成物分布 (mol %)	H_2	0.00	1.02	2.15
	HD	0.50	5.80	10.77
	D_2	98.50	86.17	34.85
	CH_4	0.00	0.00	4.17
	CH_3D	0.00	0.00	7.81
	CH_2D_2	0.00	0.85	17.71
	CHD_3	0.08	1.43	15.10
	CD_4	0.92	4.23	7.29
平均 CH_xD_{4-x}		$CH_{0.08}D_{3.92}$	$CH_{0.16}D_{3.84}$	$CH_{1.71}D_{2.29}$
甲烷生成速度 (mol/sec. g)		8.5×10^{-8}	4.5×10^{-7}	9×10^{-8}

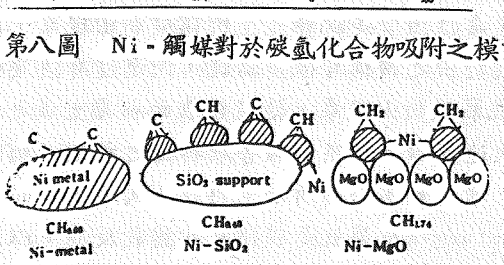
另一方面採用表面積大的 SiO_2 為担體所求得之平均值為 $CH_{0.48}$，以MgO 等之鹼土類金屬氧化物作為擔體時其值為 $CH_{1.74}$，因這些觸媒對於氫氣比 Ni 單獨時較無切斷力。對於 CHx 之構造與反應性，碳析出之難易如第三表所示。

第三表 CHx 與反應性之關係

表面吸着種 (CH_x)	與觸媒之結合力	與H_2O之反應性	碳素析出之難易
$-CH_3(X=3)$	弱	大	難
$=CH_2(X=2)$	↓	↑	↓
$\equiv CH(X=1)$	↓	↑	↓
$\equiv C(X=0)$	強	小	易

Ni 金屬、$Ni-SiO_2$、NiMgO觸媒對於 CHx 之吸附狀態，以模型表之如第八圖。Ni 金屬觸媒不僅對碳—碳之結合非常具有活性化，對碳—氫之結合亦有特異的活性化存在，惟在不起碳氫分解之條件下，仍然容易發生碳氫 H—D 之交換。所以 Ni 金屬不能單獨作為觸媒之用，一般都使用担體如前述之 MgO，它具有電子供與性可以緩和 Ni 之氫氣切斷。其他仍有 K 等之鹼性金屬氧化物、MgO 以外之鹼土類氧化物亦有防止碳析出之效果。據 Whittaker 之報告，鈾亦有同樣之效果。

第八圖 Ni - 觸媒對於碳氫化合物吸附之模型



由觸媒之再生來看被毒現象時，先前已說過是受到原料中之硫化物、AS、Sb、Bi、Pb 等之毒化，且多屬永久被毒多半不能予以再生。若只有碳析出時通常使用空氣吹入把碳粉燃燒作為再生之方法。

2. 由於觸媒固體本身之原因

對於不均一系之觸媒反應，其反應之場所限於觸媒表面，所以為了增加效率盡量使觸媒成分散於表面，因此多半都採用担體。有時候會添加第2、第3成份作為助觸媒劑。這種觸媒在反應條件下呈現種種固相反應，於是活性點之量或質開始變化而影響活性或選擇性。這種觸媒固體本身因固相反應之物理上、化學上之變化所引起之觸媒劣化，可分為觸媒成分之揮發消滅，觸媒成份之燒結，觸媒體內之固相反應三種。

觸媒成分之揮發消滅，以部分氧化反應最有效活性之氧化鉬，其蒸發脫離最有名。其次為烯烴類之氧化反應有用之氧化碲，在反應中有 $TeO_2 \rightleftharpoons Te + O_2$ 之氧化還元觸媒作用，所以有人說氧化碲要變成金屬碲之狀態才發揮觸媒作用。有一種比較怪異現象，例如萘經氧化作用而合成無水酞酸時所用之觸媒為 V_2O_5 K_2SO_4，在反應中 SO_2 會被消滅，所以要繼續不斷地供應 SO_2 以利反應之進行。作為担體或助觸媒劑之非觸媒有效成分，如 MgO、SiO_2、Al_2O_3 等，在反應中會從觸媒體脫離集結於反應器溫度較低的部份或開關，經再固化後會損壞配管開關等。

在金屬觸媒中最重要之劣化問題就是觸媒成分之燒結所帶來之活性劣化。燒結之概念在窯業方面有很詳細地研究，但在固體方面有 Frenkel及 Kuizynski之燒結理論。依他們的定義所謂燒結是「接觸而存在之二個粒子之表面能源，在熱力學呈非平衡狀態。因此在這種系中加熱至融點以下，即能源減少之方面也就是表面積減少之方向會產生物質移動，而引起粒子間之結合」。影響燒結之原因有溫度、壓力担體種類以及使用觸媒之環境。溫度愈高愈會燒結，壓力也是一樣高壓較會燒結。關於担體之種類所引起之燒結並沒有一個明確分析，因此種類之不同，不如說它在調製觸媒時金屬與担體形成結合之方法影響較大。觸媒使用環境之影響頗大，通常在氧化環境中比還元環境較會燒結。金屬之融點亦有關，融點低的較會燒結，由燒結所引起之劣化是不能再生。

觸媒用之金屬大部份屬於高價格的東西，所以在成本上要盡量想辦法把燒結減到最低。所以對担體之選擇，促進劑之採用、調製方法之研製都應予以考究，因為這些多少總能抑制燒結之生成。

觸媒固體內之固相反應亦會引起劣化。在不均一系觸媒反應中，其反應多半在表面進行而固體內部不參與直接反應，但在長期暴露於反應條件下觸媒內部之固相反應亦漸漸在進行，久而久之這個反應就變成觸媒表面之驅動力。固相反應又比氣相反應或液相反應不均一，因此所發生之現象亦與地點而不同，要探明這個真正原因不是一件很容易之事，因為這一方面之研究較遲，我所以提起這個現象只是提醒觸媒製造商在調製時有這麼一個概念。前所述之燒結也許與固體內反應有關，這是一個很合理的推理。

四 結論

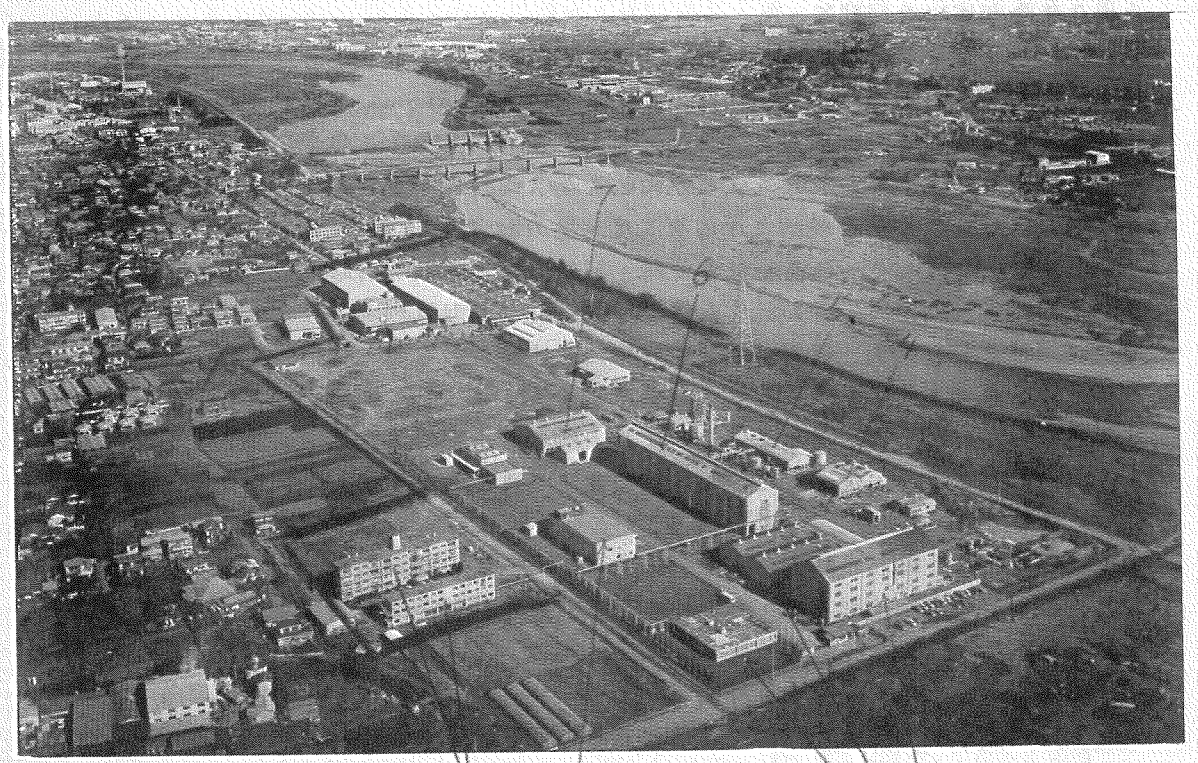
觸媒之壽命與人類碳壽命相比時，它顯得很戲劇化。人的生命是以停止呼吸為終點所以很好計算，然而對觸媒來說並不是那麼一回事，它的活性仍然存在，只是在工程上已不能滿足所需之要求而已。所以在高價 能源的今天， 要如何延長觸媒之壽命是今後研

發展之重點。在這種前提之下觸媒之劣化關係着觸媒之壽命，所以要列為同一個系統研究，這將是今後觸媒界最重要之一環。

下圖紅筆範圍內即為NIKKI UOP觸媒製造工場

1. 行政大樓
2. 觸媒回收工廠
3. 倉庫
4. 動力工場
5. 動力工場
6. 觸媒Basc及填裝工場
7. 倉庫
8. 化驗室
9. 宿舍

日本之觸媒製造工場　NIKKI UOP平塚工場



附件五

硫磺回收用觸媒之劣化原因

野末育利 *

前言：

採用克勞斯法之硫磺回收能量在日本國內，每天約達一万噸左右，其中約有 80 % 設置在石油煉油廠，這是為了防止大氣污染所採取之根本對策，由此可見石油之脫硫作業非常地流行。

克勞斯脫硫法始於約 100 年前，所使用之觸媒在初期為活性炭，後來改用活性氧化鋁型（ Alumina - Type ）之觸媒，活性鋁氧之再生溫度頗低可使用一般普通鋼之反應器，且其機械強度大所以活性之安定性相當良好。

最近克勞斯法所使用之觸媒已在本書發表過 [1]，所以本編所述主要在於觸媒之劣化原因和怎樣去使用。

一、觸媒之一般性狀

1.1 化學組成

最常使用之活性鋁氧型之一般性質如第一表所示。

種類		活性鋁氧型	活性鐵礬土型
化学組成	L.O.I. (wt.%)	7.0	5
	Na_2O (wt.%)	0.37	1
	Fe_2O_3 (wt.%)	0.03	1.5
	SiO_2 (wt.%)	0.03	2.5
	TiO_2 (wt.%)	0.00	2
	Al_2O_3 (wt.%)	92.5	88
機械的強度	圧縮強度 (kg)	40	8
	磨耗強度 (wt.%)	0.2	2
孔隙度	poro. BET SA (m^2/g)	310	230
	~600 Å PV (ml/g)	0.32	0.17
	sity. total PV (ml/g)	0.43	0.27
粒度		5～10mmφ 破碎狀	2～4 篩目 球體

所謂活性鋁氧是鋁氧之飽和含水物 $Al_2O_3 1\sim 3H_2O$ 去掉水份具有 $Al_2O_3 \cdot 0.4H_2O$ 組成者，由於失去構造水而變成多孔性之物體，於是在孔之內部表面產生活性。

在活性鋁氧型觸媒當中略含有 Na_2O 、SiO_2 、TiO_2 以及 Fe_2O_3 等之不純物，依筆者之調查在克勞斯反應上，少量之 Na_2O 具有正效果，而 SiO_2 即為負效果，含多量之 TiO_2 具有正效果而 Fe_2O_3 即為負效果。

最近有人曾使用 Ti[2]，Co,Fe,Mo[3]，Ca,Cd,Zn[4] 等之氧化物摻入活性鋁氧以增加其反應活性，但至今仍未聞有工業實績。

1.2 多孔性 (Porosity)

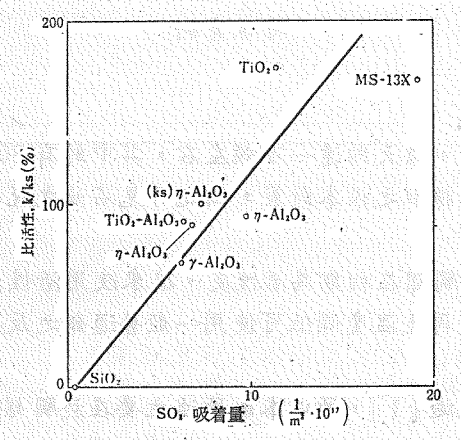
BET 法之表面積 (SA) 係表示觸媒之微細孔（細孔徑 0.0020～0.0007u）之內壁面積，在這裡就是 Al-O 或 Al-OH 之酸、塩基活性點存在的地方。

克勞斯反應機構對於觸媒之作用仍未十分明瞭，僅知其吸着力對 SO_2 比 H_2S 強，第一圖所示者係筆者根據 T.P.D法 (Temperature Programmed Desoption) 所作，對於 SO_2 吸着量與活性之關係，若把 SO_2 之吸着量作為其活性點也不為過。

常態之反應是參加反應氣體在細孔內漸漸擴散至活性表面，然後經過反應後之生成氣體 (H_2S) 由活性表面向粒外擴散而脫離。因此 Porosity 在反應速度論上，可決定粒內擴散之抵抗。第二圖所示者係細孔分布之一例。

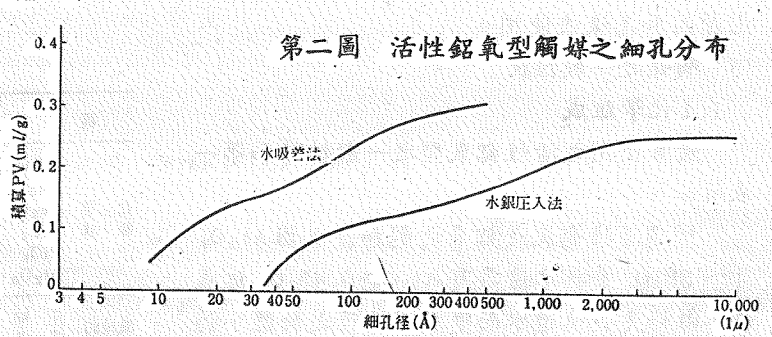
*野末育利 日本觸媒化成工業（株）技術部主席研究員，原文刊石油化學 [22]11, PP26～32 1977

第一圖　SO_2 之吸着量與活性之關係



第一圖之反應條件是：
組成　H_2S 4 % SO_2 2 % H_2O 33 %
其餘 N_2 ，300 ° C ，V.H.S.V. 20万 h^{-1}，
觸媒大小 1mm，
牌號 Ks CSR-2

第二圖　活性鋁氧型觸媒之細孔分布

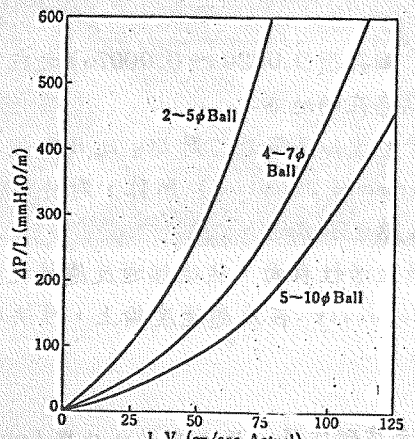


1.3 粒度：

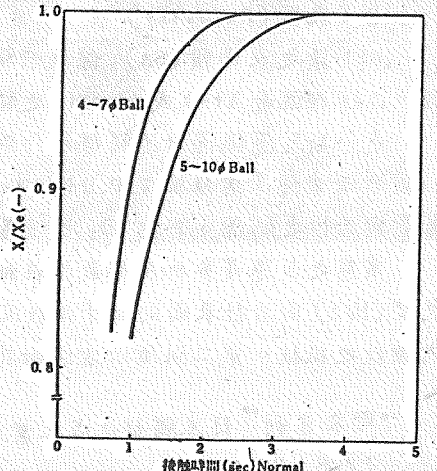
硫磺回收裝置所處理氣體是由流體壓力在系內流動，所以在設計裝置時必須考慮把壓力損失減低最少，也就是要觸媒層之壓力損失愈小愈好，所以盡量使用較大粒徑之觸媒。第三圖所示者係3種不同粒徑觸媒之通氣阻力情形。現在在設計上可使用 2 ～ 5 mm 徑之觸媒，其通氣阻力在容許範圍內，因此這種粒徑目前大為流行。

根據反應速度論有關粒內擴散抵抗，粒徑愈小愈好，第四、五圖就是表示不同粒徑觸媒之反應氣體接觸時間與 H_2S 反應率之關係。在實際使用條件下接觸時間在 4 秒前後，以最大粒徑之 5 ～ 10 mm 觸媒其 H_2S 反應率在這時間內亦可達到平衡。若比這種還小

第三圖　流速與壓力關係



第四圖　觸媒粒徑與 Conv.Efficiency



第三圖之說明

測定條件：

流　體　常壓，室溫空氣

充填層　1.D.99 mm %, L1000 mm

觸　媒　活性鋁氧型

第四圖之說明

反應條件：300 °C恒溫（isothermal），H_2S 5 %,SO_2 2.5 %,H_2O 33 % N_2 Bal. %

觸媒活性鋁氧型

X：H_2S 實際反應率（Conv.）

Xe：H_2S 平衡反應率（equil.Conv）

之粒徑觸媒可在更短時間內達到平衡反應率。

在這裡所說之平衡反應率是指熱力學之平衡，所以無論多高活性觸媒亦不能高於平衡反應率。因此活性鋁氧型觸媒已可得到平衡轉化率，故倘若使用活性再高之觸媒，在反應率水準來說亦沒有多大用處，只是變成過剩機能罷了。

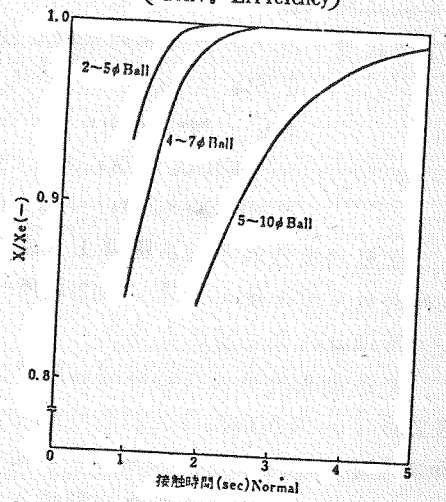
使用觸媒最重要之問題是由於觸媒活性之劣化而降低其反應速度。若接觸時間在4秒以上才能達到平衡轉化率時，即表示劣化之開始，回收率就開始漸漸減少。在工業上要確定反應速度是否下降，檢查反應氣體之流量與回收率之關係便知。

近來在鼓勵使用小粒徑觸媒，因使用反應速度快之觸媒時，只要解決裝置及運轉條件方面即可獲得高回收率。

以上是把觸媒之一般性質作一個概要說明，由其觸媒物性，採用 Thiele-Wheeler 式可推算觸媒之活性。

第五圖　觸媒粒徑與轉化效率

（Conv. Efficiency）



反應條件：200 °C isothermal, H_2S 1% SO_2 0.5,H_2O 33, N_2 Bal %，活性鋁氧型觸媒。

二、劣化之主要原因：

觸媒體質之劣化分為觸媒內部表面之活性點之缺損與要達到活性點孔路之減低。但活性點之缺損可用某種方法予以刺激即可復活所以這種缺損稱為假缺損，並非本質上之缺損，為說明之方便，本質上之劣化稱為不可逆之劣化，而假劣化稱為可逆性之劣化，以資分別。

劣化原因與操作因子有關連，如下：

(1)反應溫度或再生溫度突然失去控制使觸媒曝露在高溫中（熱劣化、水熱劣化）。

(2)混入過多之碳化氫，產生焦炭（Coke）附着在觸媒上。（炭劣化）

(3)反應器之進料 H_2S 之濃度過高，在觸媒上留有硫磺（硫磺劣化）

(4) SO_3 濃度過高，在觸媒上生成種種硫酸塩（硫酸塩劣化）

2.1燒結（Sintering）之劣化

活性鋁氧型之觸媒，約於400 °C至500 °C焙燒而成，所以反應溫度或再生溫度在這個範圍內觸媒不會受到損壞，但活性鋁氧是 Alumina 水化物與氧化 Alumina 之中間體，所以若反應溫度高於燒成溫度時，觸媒就漸漸變成氧化 Alumina，這就是活性鋁氧之燒結，一旦成為鎔塊再回復正常條件亦不能挽回活性點之缺損。所以這個現象稱為不可

逆之劣化。

再生時須要表面所留着之硫磺燒去，此時應注意不能讓觸媒變成無水 Alumina ，否則變成廢物一堆。

2.2附着物之劣化

進料氣若摻有多量之碳化氫時，在反應後會產生點狀之焦炭附着在觸媒上，這時仍未影響到它的活性,但若有反應性之焦炭在觸媒上形成有光澤之炭時卽會影響其活性[6]。過去在國內曾由硫磺回收裝置(SRU)抽出的觸媒仍未發現有光澤之炭（可能是重合物）。假定有這種現象發生一定是不可逆之劣化。

進料氣體中若含有NH_3時，通常於反應爐無法完全分解。若要實施完全分解必須在高溫與長時間滯留，此時要供應過剩之氧氣，於是產生 NH_3,O_2 逸出(Slip out)或易產生 SO_3 之狀態，因此在觸媒表面或觸媒產生下列之反應

$$2\ SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\ SO_3 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

$$SO_3 + NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4HSO_4 \quad \cdots\cdots\cdots (2)$$

$$4\ NH_4HSO_4 + Al_2O_3 \longrightarrow 2\ NH_4Al(SO_4)_2 + 2\ NH_3 + 3\ H_2O \quad \cdots\cdots\cdots (3)$$

$$2\ NH_4Al(SO_4)_2 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + NH_4HSO_4 + NH_3 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

這種硫酸氫銨不僅在觸媒上，在系內也會積蓄。所積蓄之硫酸氫銨會閉塞觸媒之細孔而引起反應速度之下降。在(2)式所示者其反應系與生成系已保持平衡，並未與鋁氧結合，所以此時仍是可逆之劣化。

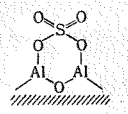
克勞斯反應所生成之硫磺如附着在觸媒上時亦為可逆之劣化。在運轉時最好避免在露點以下，但在露點以上操作時觸媒之細孔多少會產生凝縮現象是無法避免的。但最近却有人發明把細孔盡量凝縮以提高回收率之方法，稱為CBA法 (Cold Bed Adsoption) 7.8]

(3)式、(4)式所產生成之硫酸塩不只是附着問題，故在以下項目予以說明，關於分解 NH_3 時所使用之噴嘴改良問題，是屬於設備本身問題，故本文不予以論述。

2.3 活性點被毒之劣化

活性鋁氧觸媒之活性點會被 SO_3 以化學方式所毒化，其結構狀態如第六圖所示形成二個鋁為骨架氧化物與 SOX 所結合 9]。

第六圖　Alumina 與 SO_2 結合



Papee 10]等曾經在活性鋁氧上所形成之硫酸塩以硫化氫來還元，若用 SO_2 、O_2 之混合氣體予以加熱處理時，硫酸塩之還元開始溫度在 200 °C 以下，至 200 °C 時，還元活性化能量 E 是 5Kcal/mole 。若溫度提高 300 °C 時其還元開始溫度約在 280 °C 以上，其 E 值為 8Kcal/mole 。

由上述來看硫酸塩中含有容易還元及不容易還元的成份，因此對於(2)、(3)、(4)式之反應所生成之硫酸塩亦具有同樣之性質。

第二表所示者係由製置中抽取之觸媒所實測之性狀和活性，又為了要查明這些觸媒再活性化之情形，使用標準之活性測定條件，卽把反應溫度提高至 100 °C 保持 5 小時，然後再把它回復到活性測定條件之標準，所測定之活性與性狀如第二表右邊所列。

第二表　抽取觸媒之實測性狀與活性

取樣 No.	SRU-VESSEL	CAT. SIZE (mm)	使用期間 (m)	再生前 BET SA	再生前 CHEM. ANAL. SO_4	S	C	NH_4	再生前 $\frac{SO_4}{SA}$	再生前 H_2S Conv.	再生後 BET SA	再生後 ANAL. SO_4	S	再生後 $\frac{SO_4}{SA}$	再生後 H_2S Conv.
				(m^2/g)	(Wet wt. %)					(%)					
1	I－1	5－10	不明	152	10.3	0.1	0.0	0.0	0.068	17	154	7.4	－	0.048	26
2	C－1	5－10	8	172	4.5	－	0.0	0.0	0.026	35	166	3.3	－	0.020	44
3	J－1	5－10	8	228	8.6	0.4	0.0	0.1	0.038	23	218	4.9	－	0.022	48
4	N－1	5－10	7	217	3.3	2.2	2.9	0.0	0.015	31	197	4.2	－	0.021	41
5	D－1	5－10	19	96	5.2	5.8	1.6	0.0	0.054	23	180	3.1	－	0.017	45
6	J－1	2－5	13	174	5.8	0.2	1.8	0.0	0.033	38	171	3.6	－	0.021	55
7	M－2	5－10	7	226	8.0	2.6	0.4	0.1	0.035	21	225	4.9	－	0.022	44
8	J－2	5－10	8	223	9.5	0.6	0.1	0.2	0.042	24	195	5.8	－	0.030	36
9	J－2	2－5	13	195	9.6	0.1	2.9	0.1	0.049	24	200	3.9	－	0.020	53
10	J－3	5－10	8	195	9.8	0.2	0.0	0.3	0.051	19	207	5.6	－	0.025	43
11	N－3	5－10	27	179	11.6	0.0	0.6	0.2	0.065	19	183	6.0	－	0.033	38
12	D－3	5－10	19	123	8.8	9.6	3.9	0.8	0.072	12	192	3.9	－	0.020	38
13	D－3	5－10	21	207	4.2	23.6	1.8	0.1	0.020	5	133	3.8	17.3	0.029	20
14	D－3	5－10	19	197	7.9	2.7	2.0	0.7	0.040	16	184	5.1	－	0.028	46
15	J－3	2－5	13	184	10.8	0.0	3.1	0.2	0.059	27	180	4.0	－	0.022	54

H_2S ：Conv. 測定條件：

H_2S 1.09 ，SO_2 0.55 ，H_2O 33 ，H_2 Bal % ，Temp ，250 °C

SV890 H^{-1} Normal, CAT, 50ml

再生條件：

反應溫度：350 °C ，反應時間 5.5h.

第 5 、12 、14 號樣品中是操作停止時由第一段反應器出口，在硫磺著火後之異常事態下所抽取之樣品，也可以說在着火場所之前後之觸媒。但在着火場所之觸媒變成 SA 29 m^2/g，所以已完全失去活性。（此項資料並未列在第二表中）

第 13 號樣品是屬於硫磺蓄積量特多者，第 6 、9 、15 樣品是屬於小粒徑觸媒。

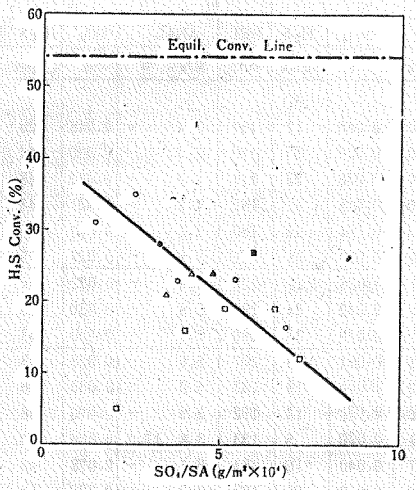
根據第二表之資料，可求得單位內部表面積之 SO_4 與活性之關係，再生前如第七圖，再生後如第八圖所示。活性點若被硫酸塩所覆蓋或被毒化，即活性當然會降低。

由於再生時間在高溫反應僅5小時就能回復其活性，這種事實足以證明可逆之劣化狀態之存在。從抽取觸媒之樣品來看，在第 3 段反應器觸媒上 SO_4 之蓄積量雖然較多，但其再生度反而高且容易。這原因是反應溫度及再生溫度不高，SO_4 對鋁氧之結合力較弱之故。

在這裡最有興趣的是第 6 、9 、15 之小粒徑觸媒，可再生至平衡轉化率程度，再生後之觸媒雖然仍多少殘留有 SO_4 成分，但由於粒徑效果可保持高水準之再生活性。

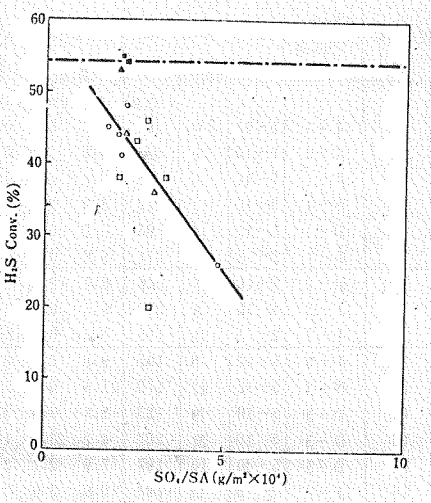
這種高溫反應的再生，是由於反應氣體中之 H_2S 反應所致，若無 H_2S 只用熱處理或水蒸氣、或以 N_2 氣之熱處理均不能施於再生，亂亦無效[8]。

第七圖　抽取觸媒之活性（再生前）



○ 第1段反應器抽出觸媒（● 2～5 φ CAT）
△ 第2段反應器抽出觸媒（▲ 2～5 φ CAT）
□ 第3段反應器抽出觸媒（■ 2～5 φ CAT）
反應條件：H_2S 1.09, SO_2 0.55, H_2S 33, N_2 Bal. %, Temp. 250℃, CAT 50mℓ, SV 890 h^{-1} Normal

第八圖　抽取觸媒之活性（再生後）



○ 第1段反應器抽出觸媒（● 2～5 φ CAT）
△ 第2段反應器抽出觸媒（▲ 2～5 φ CAT）
□ 第3段反應器抽出觸媒（■ 2～5 φ CAT）
再生條件：H_2S 1.09, SO_2 0.55, H_2O 33, N_2 Bal. %, Temp. 250℃, CAT 50mℓ, SV 890 h^{-1} Normal
再生条件：Temp. 350℃, 5.5 h, 其他同於反應條件

三　觸媒運轉中之再生

Norman 11] 曾把運轉中之第一段反應器之入口溫度提高至 340～370°C，於第二段、第三段昇高 28°C，即可保持 24 小時以上。又把反應爐所出來之 H_2S 與 SO_2 比率保持至少 2.5 比 1 時即可保持 2～3 日之久。

這種運轉中之再生操作，在北美已經在實施，在國內正要開始試轉。

四　觸媒之改良

由於硫磺回收工場（SRU）運轉技術在進步，所以觸媒改良亦同時在進行，主要在於如何防止劣化以及延長觸媒之壽命。

有關觸媒壽命，不但重視 SOx 之規定值，因其 SRU 進料氣處理設備之有無方式，操作率等之不同、SRU 處理氣體之相異，就在運轉管理上去尋找觸媒壽命之延長，但最近其重點已放在 SOx 之含量上。活性 Alumina Type 鋁氧型觸媒已有 2 年使用之實績，並能維持運轉開始時之能力，也有保持 4 年之記錄。

為了延長觸媒之壽命，已有人研究使用鈦系觸媒[2]，鑭(Lanthanum)系[12]？，鹼土族類[13]系之觸媒，但這些在工業上仍未聞有實績且在經濟上亦不能與活性鋁氧型相比。

結論

對於 SRU 若要有更效果之操作，在於裝置之設計與觸媒能力，因此為了提供一點在這一方之資料，站在觸媒製造者之立場提出一些有關觸媒劣化之原因作為參考。

劣化狀態分為可逆，與不可逆化兩種，前者可運用物理技術來回復其活性即所謂再

生。今後在工業上更要了解個中問題，才能好好地使用觸媒。

在製造商之立場，當然盡一切可能予以解明個中問題，同時也希望使用者在操作方面能予以協力來創造工業上之實績，因此觸媒之好壞，必須兩者之結合也就是好的觸媒要有好的操作者才能發揮它的特性，本文所提到之活性鋁氧型之觸媒係觸媒化成工業（株式會社）所製之 CSR-2 。

參　考　文　獻

[1] 石油與石油化學，昭和 50 年 3 月刊

[2] 專利　昭和 50 年 - 26789 號

[3] 專利　昭和 49 年 - 64563 號

[4] U.S.P 3725531

[5] Hydrocarbon Processing,Nov. 1974. 181

[6] Hydrocarbon Processing,July. 1978 . 155

[7] Hydrocarbon Processing

[8] I.E.C., Prod.Res. Dev., 16 , NO 2, (1977)

[9] J.of Cat., 21, 270 (1971)

[10] Denis Papee等. "Optimization of a Claus Unit ",The meeting of the Canadian National Gas Processing Association, March 1974

[11] Oil and Gas J., Nov. 15, 1976

[12] 專利　昭和 52 年 1919 號

[13] Hydrocarbon Processing, April 1978 .99 .

附件六

貴金屬廢觸媒之回收

日本恩吉哈公司　山中龍雄著
刊1976年6月化學工業

一、前言

每年春秋兩季所舉行之日本化學會年會，所提出之專題報告，近年來多為白金族金屬之觸媒之研究報告，是值得注意。這個情形不只是實驗室之研究，也表示其應用範圍之擴大，譬如石油、石油化學、合成化學等之工業外還發展至防止大氣污染之觸媒。白金觸媒真正應用於工業上觸媒始於1890年，作為亞硫酸瓦斯之氧化以製造無水硫酸，至1925年漸漸改為五氧化釩為觸媒。

之後，白金觸媒好像失去了踪跡至1949年，為了要增加汽油之辛烷值與芳香族而發現了重組（Reforming process）製程，於是白金觸媒再度予以重用，其製造過程亦稱為Platforming，這樣一來白金價格急急上昇，至今雖然仍有幾種利用其他觸媒之重組製程，但以白金為觸媒之石油以及石油化學仍然大規模地在發展着。

這種現象可以說使用高貴白金為觸媒而製造較廉價之製品，在工業上這種條件能夠成立時，一定有其他方法予以支持，例如白金觸媒性能退化時並不是把它拋掉，而是把它收回再生或再造變成新的觸媒，雖然它昂貴但在這種循環使用下，在經濟上也是很合算的。廢觸媒之回收再生工業之生存，也可以說今天工業能如此發展之一大功臣。

隨着石油與石油化學工業之發展，產生了合成纖維工業、各種合成化學工業，這些都是歸功於白金族觸媒之發展。因此這種觸媒在需求上直線上昇，加上空氣污染，污水處理也廣泛地採用白金觸媒，由此可見它是目前最重要的觸媒之一種了。

目前在我國（日本）煉油工業使用白金之數量約有6～7公噸，若包括其他工業約在10噸以上。約佔全世界十分之一。若包括鈀族觸媒可增至二～三倍，這些都是在廢觸媒之回收再生之條件下所估計之數量。

如前所述，由各種工業所送來之廢觸媒有各種不同之性狀，其處理方法亦不同，貴金屬之回收方法是把丸善書局所出版之「實驗化學談座」第10卷P341～361之「白金族金屬之精製」，略予以改良者。我在這裡所要記述者是關於廢觸媒之主要來源與形狀、白金族金屬之化學性質，回收情形以及對廢觸媒之建議事項供給各位作參考。

二、廢觸媒之來源及回收之實情：

貴金屬之用途非常廣泛，故廢觸媒之來源亦相當複雜但可以把它分為下列幾類。

(1)石油與石油化學：重組、烯烴類之精製、乙醛之製造（Hochst-Wacker法）、醋酸乙烯之製造、二甲苯之異構化（對二甲苯之製造）等。

(2)合成化學：合成纖維之原料、醫藥之製造、以及其他合成化學工業。

(3)瓦斯之精製：除去空氣中之氧，除去氫氣中之一氧化碳等。

(4)消除有機溶劑之惡臭，印刷、油漆、橡膠或樹脂之加工、畜產、肥水處理等。

(5)汽車之修理與解體等（排氣轉化器）。

(6)其他，如鉛蓄電池*、燃料電池等。

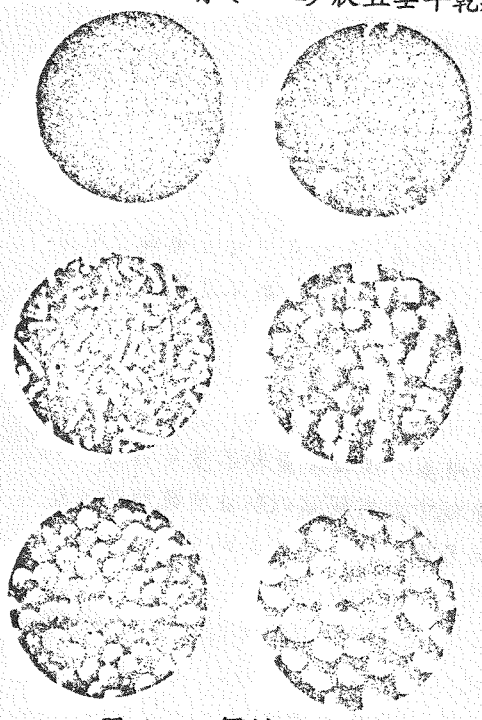
以上所使用之觸媒，其貴金屬含量只有0.1～5%，故其處理上等於處理大量承担體。對於上述之第(1)、(2)、(3)項其回收情況較上軌道之外，對於第(4)、(5)、(6)項之處理因其歷史很短、量又不多，但為估計將來它的發展可能有大量廢觸媒產生，故於最近增設一座

*電瓶內水被分解為氫與氧，藉着鈀觸媒使之還原為水，就不會損失，毋零添水了。

回收工場如照片二所示，其處理量每月約100立方公尺，但仍留有擴充的設備能力，有一部份定委託貴金屬回收專業公司回收其費用約以每公克120～200元日幣來計算，約等於時價之十分之一。＊＊

三　廢觸媒之形狀與預處理：

貴金屬之形狀大部份如照片一所示，其担體大都使用鋁氧（Alumina）或活性炭。有些觸媒呈現瀝青（Pitch）狀且呈半乾狀態者。



照片一　觸媒之形狀

廢觸媒之回收，首先要作樣品之調查分析，並測定貴金屬之含量，這個含量要取得業主同意之後就開始處理。在處理上，先用酸或鹼來溶解鋁氧或從活性炭上溶解後，再把貴金屬溶液濃縮，若觸媒的貴金屬上面仍附着有機物時即予以燃燒除去，在這樣的過程中若有公害物質產生時，其回收費用會增加。

有關銖之回收，一般都在美國舉行，最近日本已計劃建立一個銖金屬之回收公司，我想在不久的將來可以開工，因為銖觸媒在日本是一個新觸媒，過去很少使用。

四　溶解白金族之方法及其化學反應之一般：

白金：白金與氧不會發生直接之反應，塩酸亦不能予以分解，它在溫熱王水中溶解，或在250 °C之氯氣中反應，產生氫鉑氯酸。

回收觸媒時常常被問到，其反應如何？所以大致列表作為參考。

表一　白金屬塩之反應

	$RuCl_3$	$RhCl_3$	$PdCl_2$	$OsCl_4$	$IrCl_4$	$PtCl_4$
試劑	黒　青	赤　褐	黄　褐	黄	暗　褐	黄
H_2S, 80℃	暫時後に青変→褐, Ru_2S_3	黒褐 ppt, Rh_2S_3	黒褐 ppt, PdS	黒褐 ppt, OsS_2	黒褐 ppt, Ir_2S_3	黒褐 ppt, PtS_2
NH_4HS	暗褐 ppt, 過剰に不溶	暗褐 ppt, 過剰に不溶	黒 ppt, 過剰不溶	黒褐 ppt, 過剰に不溶	褐 ppt, 過剰に可溶	褐 ppt, 過剰に可溶
NaOH 溶液	黒 ppt, $Ru_2(OH)_6$ 過剰不溶	黄褐 ppt, $Rh(OH)_4$ 過剰可溶	黄褐 ppt, 過剰に可溶	赤褐 ppt, $OsO_4 \cdot 2H_2O$ 氧化力	緑液→黒褐 ppt, 加熱後由紅→青	黒褐 ppt, $PtO_2 \cdot x\,H_2O$
NH_4OH, 温	緑	暫時後變脱色	脱　色	黄褐 ppt	Bright color	暫時後に脱色
NH_4Cl 濃溶液	褐 ppt	ppt 無	ppt, 無	赤 ppt	黒 ppt	黄 ppt, $(NH_4)_2PtCl_6$
KCl 濃溶液	紫 ppt, R_2RuCl_5	赤 ppt, K_2RhCl_5	赤 ppt, K_2PdCl_4	褐 ppt, K_2OsCl_6	赤褐 ppt, K_2IrCl_6	黄 ppt, K_2PtCl_6
KI 0.1% 溶液	不　変	不　変	黒褐 ppt	不　変	黄	暫時後 赤褐
$Hg(CN)_2$, 溶液	不　変	不　変	白 ppt, $Pd(CN)_2$	不　変	不　変	不　変
KCNS, 1% 溶液	暗　紫	黄	不　変	不　変	不　変	黄　増
N_2H_4+HCl	黄	黄	黒 ppt, Pd	不　変	黄	黒 ppt, Pt
Dimethy-glyoxime	不　変	不　変	黄 ppt	不　変	不　変	不　変

註：ppt 係沉澱物之意。

＊＊貴金屬價格經常變動，各金屬間的比率大概為 Pt：1,500 Pd：450 Rh：3,500 Ru：600 Os：2,000 Ir：5,000 Re：400（日元／公克）

鈀：它在稀硝酸中慢慢溶解，若通以二氧化氮可增加溶解速度，在濃硫酸中煮沸亦會溶解，同樣塩酸亦可溶，若通以氧氣可加速溶解速度。此時若有氧化鈀存在時，應先用氫氣予以還元後再用酸處理之。

銠：銠若在空中予以燒紅就生成氧化物，再把溫度提高時就會分解。銠不溶於王水，在食塩中且通以氯氣即在700°C 起反應而生成銠酸鈉。

釕及其他：釕在空中加熱即產生氧化物，它具有極毒且容易昇華，鋨亦具相同之性質。釕不溶於王水，與氯氣加熱會生成氯化物。若與硝石和鹼共融熔即生成釕酸鈉。至於鋨、銥、鐳等亦具同樣性質。

五、白金之廢觸媒：

大家都知道石油與石油化學工業正大量地使用白金觸媒，也就是重組工廠與二甲苯異構化工廠。但觸媒的壽命相當長可保持2～3年，因此其回收之次數不及合成化學之多，但合成化學方面之每次的量又不及石油工業之多。

最近幾年中對於有機溶劑之惡臭處理觸媒可能會增加其回收量，但因觸媒之壽命比想像中還長，約可維持兩年之久，所以現在之回收工廠仍不能全力運轉，這種觸媒之白金含量不高，約0.1～0.3％左右，因此白金觸媒雖多，但白金量却不多。

其次就是自1975年出廠之新汽車在自動排氣系統中裝有觸媒以防止空氣污染。這種觸媒也就是白金觸媒。它的回收也是增設回收工廠原因之一。雖然每部車不一定裝有白金觸媒，假定日本每年有100万輛車子裝有白金觸媒，每輛含有2公克之白金，即全部共有2噸之多，一般來說，若能回收一公斤之白金已是良好的對象，何況有2噸！這種大量之回收可能成為將來的大題目，據統計世界之白金總產量每年約50～100 噸，其量並不多，因此從保護資源之觀點來看，回收白金已屬必要之措施。

六、含鈀之廢觸媒：

大量使用鈀觸媒之地方，有重油裂解、烯烴類之精製瓦斯之精製，以及乙醛、醋酸乙烯、聚脲之原料製造。其他仍有合成化學工業廣泛地採用，所以鈀觸媒之使用量比白金觸媒還要多，其形狀、種類亦多。

有些鈷之廢觸媒很特殊，完全與其他的不同，就是採用Wacker法製造乙醛時所產生之瀝青狀廢觸媒，這種瀝青成份複雜含有其他各種金屬塩，因此要處理這種瀝青必須在公害方面設備完善的地方實施才行。

七、釕之廢觸媒：

近來釕觸媒由於它具有特種性質，因此在工業上利用者愈來愈多，例如以甲烷化方法來除去氫氣中之一氧化碳，用的就是釕觸媒，另外有一部份用於合成化學工業，當然其使用量並沒有前兩者多，但因它具有某種特性將來它的使用量必定會增加，同時廢觸媒之回收量亦將增加。

八、銠及其他之廢觸媒：

銠觸媒在工業上很少使用，由於它的價格高昂，產量少所以廢觸媒之回收量也少。銠觸媒並非以固體使用，大都以錯塩方式使用。將來若能發展珍貴化學品工業（Fine Chemical）即銠觸媒使用量可能會增加。

銥、鋨、在目前之化學工業上仍未以觸媒形態予以使用，所以沒有廢觸媒發生。

九、錸之廢觸媒：

於1968年重組用之新觸媒被發現後，振撼了世界各國之煉油工業，這個新觸媒就是 鉑—錸—鋁氧(Platinum- Rhenium Alumina)。這樣一來，錸的身價百倍，且產量有不敷之現象，於是美國開始設立回收工廠而消除不足之現象。之後日本亦將進，將計劃建立一座錸廢觸媒之回收工廠。

十、有關廢觸媒希望使用者能予以合作：

對於廢觸媒回收，或再生，希望觸媒使用者能在雙方利益下予以充份合作。

(1)雖然是廢觸媒，但仍具有高價值應視為公司財產，好好地予以保管，若達到貴金屬含量一公斤以上即可送到回收工廠予以處理，若未達一公斤亦可處理但處理費用較高。

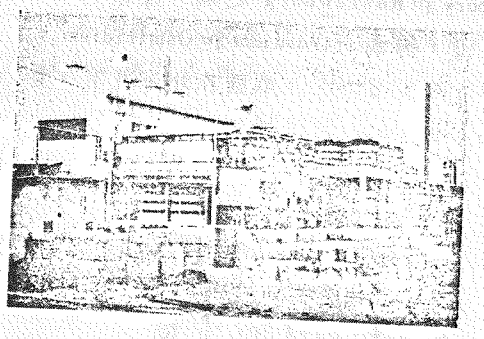
(2)不要把雜質摻入廢觸媒內，如紙屑、拉圾等。

(3)為消防着想，盡量除去可燃性物質。

(4)最好把廢觸媒之成份明白表示，若屬機密問題，可與處理工廠訂定保密協定。

(5)廢觸媒中若摻有害物質，如銅、鎳、鉛、鋅等，必須明告，但Wacker法所產生之廢觸媒除外。

以上之各注意事項是站在防止危險與公害之立場希望各位合作，它的重要性不亞於貴金屬之回收操作工程，最後把工廠之照片供為參考，如照片二所示。



照片二 貴金屬之回收工廠

十一、後語

大量使用貴金屬觸媒之工業不外乎石油與石油化學工業，除此之外，雖然使用量較少，但若把每一種之合成工業之使用量一一加算起來，其量亦很可觀，過去只有製造高貴之金屬觸媒之觀念，應予以修正，並把貴金屬之回收與再生看成與製造一樣的重要。今後化學工業之發展會愈來愈精密化，這樣一來，具有優良選擇性與活性之貴金屬觸媒之用途也會愈來愈廣泛，同樣地將來其回收再生之量亦隨着生長，此趨勢將不可忽視。

之外，仍有有機溶劑、惡臭之處理、汽車排氣等之白金觸媒，在一兩年後這種白金廢觸媒之回收也將成為重要之問題，因其分佈頗廣每單位之使用量又不多，所以其問題在於如何來收集這些廢觸媒。據估計所能收集回來之廢觸媒約為90 %，因此在保護貴重資源上必須與政府密切配合務必能把貴金屬觸媒一一予以回收。故本人這一篇文章如能給各位在貴金屬觸媒上有一點參考價值，即甚幸矣！

附件七

白金族金屬之精製　　實驗化學談座第 10 卷 343-361 頁

一、白金族金屬之鑛石及其生產狀況

1.1 白金：

白金族元素通常以微量成分含於超塩基性之火成岩中，因其含量太低無法成為直接開採之對象，因此一般都從這些岩石在自然分解中崩解所生之冲積鑛床來開採生產。之外仍可採自結晶花崗岩（ Pegmatite ）鑛床、或屬於接觸鑛床之銅、鐵、鎳等之硫化鑛、鉍化鑛等，但其含量甚微只當副產品產出。

白金以天然金屬型態而存在，與一種或數種之白金族成為合金，以粒狀或不規則塊狀產出。自然之白金往往含有不純物所以有一層黑色之被膜存在。目前最重要之白金供應源是加拿大之 Sudbury，南阿之 Rustenburg 。這些地方所產之銅及鎳鑛含有多量之白金族。白金大致以 Sperrylite $PtAs_2$, cooperite Pt (As,S), braggite (Pt,Pd,Ni) S 而存在。日本我國所產者主要來自鍊銅廠之銅電解沉澱物，也就是含在銅硫化鐵鑛之中所濃縮者，但數量有限。

1.2 其他之白金族金屬

鈀大部份含於白金鑛中，有時產自鈀 Pd-Au, eugenite（pd 硒化物）或 Stibopal-ladinite Pd_3Sb 等，但主要生產地還是在前述之 Sudbury 和 Rustenburg 之銅、鎳鑛中。

銥（Iridium）和鋨（Osmium）互相以合金而產出，稱為 iridosuium 和 Osmiridium 。其形狀呈不規則之扁平粒，屬銀白色，比重約 19 ，硬度 6～7 。我國在北海道有少量產出，世界主要產地在南阿之 Transvaal ，蘇俄烏拉區 Tura 河流域。

第一表所示者係我國所產之成分表。

第　一　表　　[%]

產地　礦名／成份	Ir	Os	Ru	Pd	Pt	Rh
天塩產 iridosmium	45.81	38.01	14.70	tr	0.51	1.09
雨童產 iridosmium	37.65	37.65	21.03	9.87	1.81	0.51

銖多半含於自然白金、白金鑛、iridosmium鑛中，有時與金成為合金稱為 rodite。主要產地還是在加拿大之銅、鎳鑛中。

釕大部份含於 iridosmium鑛及白金鑛中。有時以 laurite（RuS_2 或 RuS_3）或伴着鋨 (Ru Os) S_2 等鑛產出。但大部分以鎳、銅鍊製廠之副產物產出，其情形與白金之產出相同。

二、白金族金屬之鍊製

2.1 白金族鑛石之採取

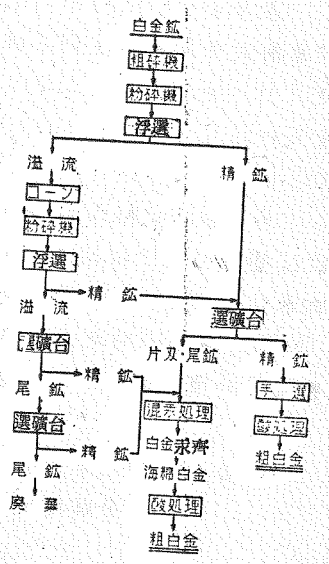
由冲積鑛床所產出之白金族鑛石多半是天然合金狀態，所以與採金方法相同，先用流水淘汰其不純物。留下來之粗白金鑛 iridosmium 再予以精煉，若鑛石情況良好成為鑛脈之鑛床時其處理過程如第二表所示。

2.2 由鑛石採取白金族金屬

白金族鑛石可以直接予以使用外，還可以把它碎成細粉狀予以取出，或由下列方法製成粗金。

2.2a) 乾式法：對天然白金或其鑛石所採用之方法，若原鑛成為粉狀或粒狀那就更好。首先把原鑛放進石灰爐，利用氧、氫火炎或都市瓦斯在高溫下予以熔融氧化，並取出粗白金。此時之 Osmiumus 揮發生四氧化鐵予以分離，但此氧化物具極毒所以在處理上要非常小心。田中1)等曾自含有 iridosmium 之天然合金之粉狀中，在 900 °C 溫度以上可予以氧化熔燒而取出鐵元素。

第 二 表



2.2b) 合金法：此法適用於白金鑛及天然白金合金之處理。合金用之金屬一般都採用鉛、鋅、鉛－鋅合金。本法主要是在氧化處理時，為加強其效果之補助手段，適合於粒、塊狀之原鑛。

原鑛與約 5 倍以上之鉛或鋅混合，裝入適當之黑鉛窯裡並保持 600 °C 加熱 2～3 小時予以熔解。此時必須把混合物攪拌均勻讓原鑛有充分熔合之機會。合金化完了後把這些熔液倒在鐵板上做成薄板或滴下水中成為粒狀，其目的在於容易被酸溶化。若只有少量之鑛石時，可以採用酸處理。鉛比鋅重在進行合金化時較有利，但在酸處理時只能用稀硝酸，所以大量處理時用鉛較好。用酸處理主要是把不要之賤金屬除去而把白金族合金留下成為粉狀之合金。

2.3 鍊製銅、鎳時當副產品而回收之白金族。

a) 鍊製銅時回收之白金族；在銅硫化鐵鑛或其他硫化系銅鑛中含有少量之白金族金屬，在鍊銅時全部與金、銀被吸收於粗銅中，銅電解之結果這些金屬濃縮在陽極沉澱物中，也就是說與金、銀等含在原銀板內。第三表係原銀板之組成之一例。

第三表　原銀板之成份

成　分　名	Au	Ag	Cu	Pb	Se	Te	Si	Pt	Pd
分析值［％］	8.3	90.1	1.1	0.081	0.003	0.054	0.005	0.059	0.029

在原銀板中之白金族於銀之電解精製中幾乎不溶解，與金成為陽極沉澱物。從這些沉澱物中要把金分離時，先用濃硝酸來處理把銀溶解後除去，此時沉澱物中之大部份釩與白金溶在該液中。利用結晶法把這些硝酸塩溶液中之大部份硝酸銀回收，然後留在母液中之少量銀以氯化銀完全把它沉澱後過濾除去，濾液再加塩酸蒸發至乾固以驅逐硝酸基。之後用稀塩酸與溫水處理，抽出白金及鈀之氯化物。在抽出液仍有餘留者使用氯化銨使之成為粗氯化白金酸銨［$(NH_3)_2PtCl_6$］而予以回收，濾液再以銨水與塩酸來處理即可得 Dichloro diamine palladium［$Pd(NH_3)_2Cl_2$］。另外在沉澱物經過硝酸處理後不溶

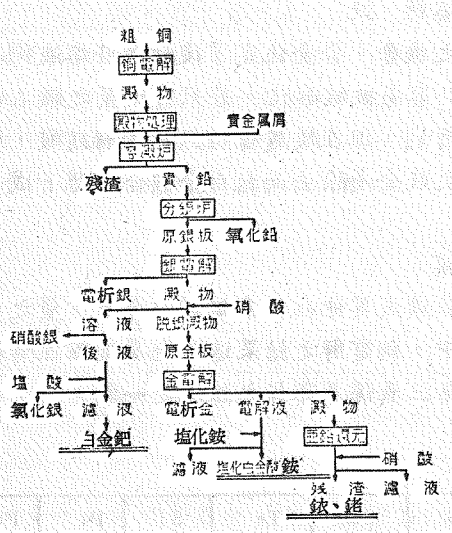
殘渣部分即以金為主成分，並有少許之白金及銥包括在內，所以要把它鑄造成為原金板而回收白金族。

在原金板中之白金及鈀在金之電解精製中與金同時溶出，但並未由陰極析出而是留在電解液中。有時達到某種濃度時有可能與金在陰極析出之危險，所以必須做一些淨液之工作，也就是把不純之電解液加入氯化銨而成白金之沉澱，過濾後在濾液中加入鋅把金及鈀還元予以沉澱。這些沉澱物再以硝酸處理把鈀溶解與金分離，而回收 $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$。

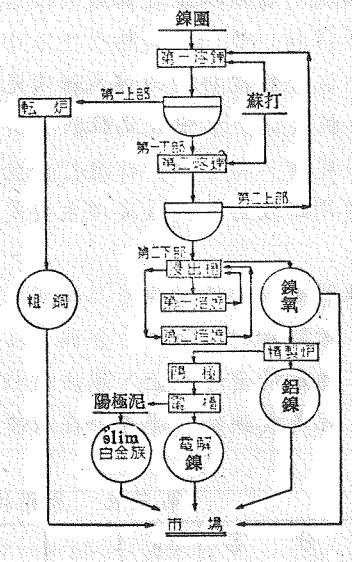
原金板中之銥及銠在金之電解精製時與氯化銀共同沉澱於電解槽底。於是銥及銠可從這些沉澱物分離後予以回收，有時從這些過程仍可回收一點釕（如含有此元素）。第四表係由鍊銅收回白金屬之一例（流程表）。

2.3b) 鍊製鎳時之白金族回收。含鎳之硫化鑛及砷化鑛予以焙燒熔解使成一團，然後轉爐再融製成高成分之鎳團。

第四表　由銅製鍊收回白金族之過程



第五表　由鎳鍊製收回白金族之過程

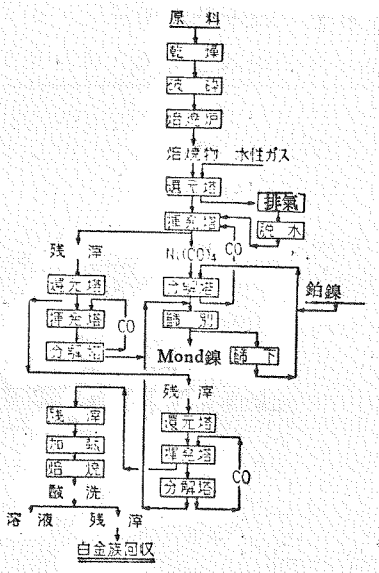


原鑛中之白金族就被集中於鎳團中。之後把鎳團焙燒以鎳之氧化物取出，再以還元熔解鑄造成陽極予以電解，即白金族全部濃縮於陽極泥中（如第五表所示）。或把鎳團粉碎以 Mond 法來鍊製銅及鎳，由其殘渣回收白金族，如第六表所示。

2.4 白金族之分離：

2.4a) 白金鑛之處理：碎成細粉之白金鑛先以王水處理把含有白金及鈀溶解，並與不溶殘渣分離。為了驅逐溶液之硝酸，加入塩酸很謹慎地予以蒸發乾固，把白金及鈀製成氯化物再加以少許塩酸，之後加水並加熱溶解，同時加入硫酸亞鐵把殘有之金還元折出後濾過。濾液加入氯化銨使成為氯化白金酸銨之橙黃色沉澱。濾液用過剩之氨水來處理即鐵、鎳、及其他不純物就成為氫氧化物或塩基性塩而沉澱，鈀即成為錯塩。

第六表　由Mond法之殘渣回收白金族



$$PdCl_2 + 4NH_3 = [Pd(NH_3)_4]Cl_2$$

存於溶液中，把不純之沉澱物濾過後，濾液再加少量之塩酸處使卽鈀成為$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$之黃色沉澱。把這些沉澱經過精製後就成為鈀。

$$[Pd(NH_3)_4]Cl_2+2HCl=[Pd(NH_3)_2Cl_2]+2NH_4Cl \cdots\cdots (1)$$

不溶於王水之殘渣仍含有銥、銖及釕，所以混以過剩之食塩在氯之氣流中焙燒，把釕揮發分離。殘渣再以稀塩酸萃出後用硫酸亞鈦予以還元銖並與銥分離或使下述之b)法來處理。

本法用於iridosmium鑛，但不適於Osmiridum鑛，因為王水處理時一部份之銖及釕會變成OsO_4，RuO_4而揮發掉。

2.4b) Iridosmium之處理；粉狀iridosmium或前述王水不溶殘渣以過氧化鈉3分與苛性鈉1份，或硝酸鉀3份與氫氧化鉀1份加入後在銀、鎳或鐵製之罐子，以600°C以上之溫度加熱約60-90分鐘並攪拌予以熔解。苛性鈉或氫氧化鉀可先熔融脫水。熔融後把內容物放冷取出放在磁製或鐵製之大蒸發盤，之後加水可把釕及銖溶解於液中。銥、銖、白金及鈀大部份成為氧化物而成為不溶之殘渣。原鑛中只要有卑金屬存在卽可成為氧化物。溶液與殘渣可吹入氯氣並在80-90°C範圍予以蒸餾，釕及銖卽成為四氧化物而揮發。四氧化釕導入含有少量酒精之濃塩酸容器內，以氯化銨酸捕集之，四氧化銖卽以氷冷却捕集於容器內。氧化物之一部分轉化成為氯化銖酸。所捕集之釕及銖之塩酸溶液加以少量之酒精再予以蒸餾，與四氧化銖分離。殘餾液加入飽和氯化銨溶液，卽釕以$[(NH_4)_2RuCl_5]$而沉澱，把這個沉澱物放在氫氣流中以200°C來還元成為海綿狀之金屬釕。

四氧化銖導入含有酒精之氫氧化鈉溶液之容器中，容器以氷來冷却，然後加入塩酸予以中和，再用鎂粉慢慢加入攪拌，予以還元卽生成銖之沉澱，濾過後在氫氣流中以100°以下之溫度乾燥之卽可得銖金屬。

把釕及銖萃取後之殘渣主要仍含有氧化銥和氧化銖，所以加入濃塩酸予以溶解。若有不溶解殘渣可用前述之氫氧化鉀熔融法重覆處理之，再以塩酸萃取一直到溶液不呈褐色為止。然後加入氯化銨之飽和溶液便變黑色之氯化銥酸銨之沉澱$[(NH_4)_2IrCl_6]$。

在濾液投入鋅以還元銖及鈀，用氫氣還元後以硝酸處理可得粗銖。剩下之硝酸溶液加入塩酸脫硝卽可回收鈀。

第七、八表是由白金鑛以及Orford法所得之陽極泥之處理範例。

三、白金族金屬之精製

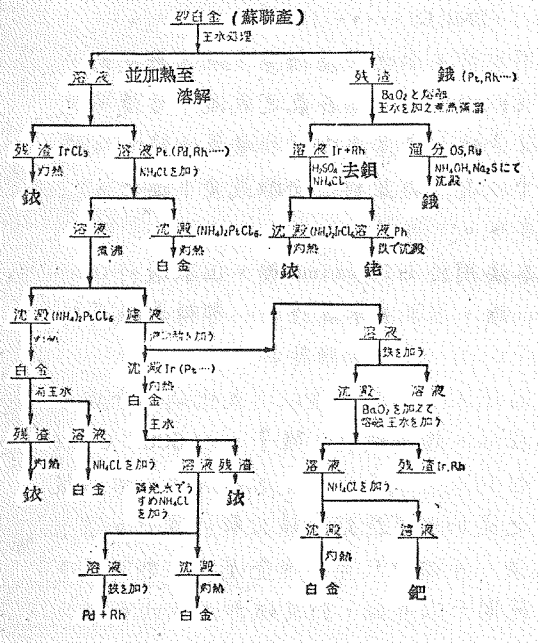
3.1 白金之精製

3.1a) 氫鉑氯酸酸銨沉澱法；此法是目前使用於白金精製之最重要方法，用此法重覆沉

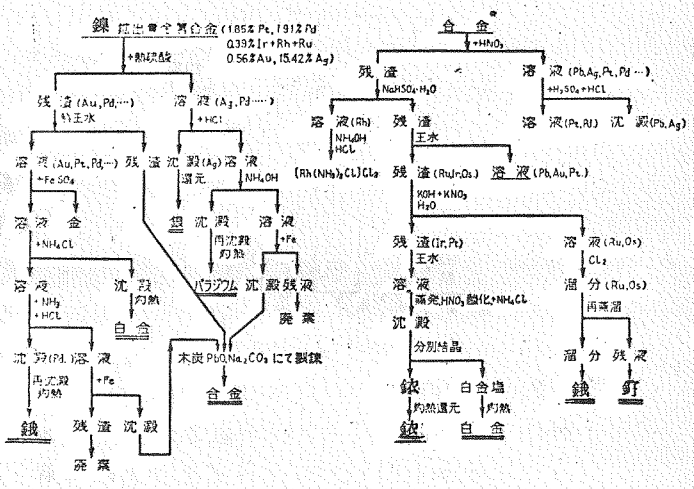
澱卽可獲得高純度之白金。

粗海綿白金壹公斤盛於8～10 公升之磁製蒸發盤，以少量水潤濕之，用王水（塩酸 d ＝1.18　3份、硝酸 d ＝1.42　1分）約2公升慢慢加入溶解之，若反應變成緩慢

第　七　表



第　八　表



時略以加熱溶解。溶解速度再慢下來時可把此溶液移至另外之盤內，未反應之粗白金再加入 1～21公升之王水予以溶解。要溶解粗白金壹公斤需要王水 4 ～5 公升。有時還要多。另外還可以把海綿白金當陽極在強塩酸溶液中以電解溶解而成為氫氯鉑酸。

用王水溶解後把不溶殘渣分離洗淨後作為銥及銠之原料。溶液及洗液合併後予以蒸發乾固把硝酸基逐出。白金在王水溶解中有一部份變成硝基氯鉑酸 $(NO_2)PtCl_6$，因此再加少量之水及塩酸重覆數次作蒸發乾固處理。

$$(NO_2)PtCl_6+2HCl \longrightarrow H_2PtCl_6+NO_2+Cl_2 \cdots\cdots\cdots (2)$$

乾固後之塩類放冷後加入約 100 cc 之塩酸潤濕，再加熱水約 2 公升加熱溶解。於是粗白金中所含有之銀、金就成為氯化銀及褐色之金屬之狀金之沉澱，把溶液煮沸數分鐘後過濾。由金電解所得之電解液其粗白金多半含有多量之金所以在熱溶液加入硫酸亞鐵或氯化亞鐵溶液，或通於亞硫酸氣體把金還元使之沉澱後過濾。若金之含量不多時只利用氫氯亞鉑酸之還元力就可把金還元予以分離。

$$2HAuCl_4+3H_2PtCl_4=2Au+3H_2PtCl_6+2HCl \cdots\cdots\cdots (3)$$

除去金和氯化銀之氫氯鉑酸溶液，以 GilChrist 等之提案用氫氧化沉澱法來把其他

之白金族元素除去。粗氫氯鉑酸溶液一邊加溫一邊通入氯氣，即白金族元素被氧化成為四價之化 合物，鈀、銠、及銥等以下式安定氫氧化物沉澱。

$$Pd^{4+}+4OH^- \quad Pt(OH)_4 \text{ 黑色沉澱} \cdots\cdots\cdots(4)$$

$$Ph^{4+}+4OH^- \quad Rh(OH)_4 \text{ 橄欖色沉澱} \cdots\cdots(5)$$

$$Ir^{4+}+4OH^- \quad Ir(OH)_4 \text{ 暗綠色沉澱} \cdots\cdots(6)$$

把不純物除去之際與溶液中之白金濃度大有關係，以25g/l 最為適當，若濃度在這個水準以上時加入鹼塩在 PH8 附近所沉澱之氫氧化物，在溫熱之下會再溶解於是產生不完全之沉澱。尤其是含有鐵、鎳等不純物時此種現象更顯著。

通完氯氣之溶液取白金分約 100g 盛於 10l 之磁製盤後加熱沸騰，這些盤內慢慢加入少量預先備製之熱 NaOH 20 %溶液，以減低游離塩酸再加入 10 % 溴酸鈉溶液約 100 CC ，以防止熱溶液中白金族之還元反應。再把此溶液慢慢加入碳酸氫鈉之熱飽和溶液，並攪拌均勻同時要查驗 PH 度，到 PH 8時，銥是在 PH 1.5～6 ，銥在 PH4～6 、銠、鈀、釕是在 PH 6～7 全部成為沉澱物。銅、鐵及鎳等亦在此範圍內以氫氧化物或塩基性塩而沉澱。

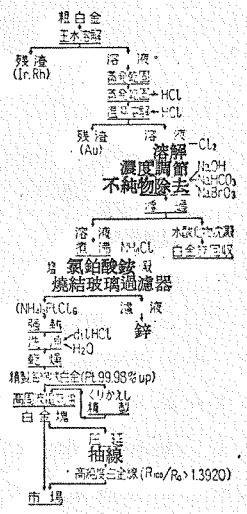
溶液與沉澱物需煮沸數分鐘後，靜放沉澱使用定量濾紙予以濾過。濾液加入塩酸 (P=1.18) 100 ml 並加熱煮沸，以分解溴酸鈉一直到沒有臭氣，再加入預先備好之熱氯化銨 1.5 %溶液 1 公升，攪拌放冷。到 40～50 °C 時，小心予以過濾即可得氯鉑酸銨之美麗結晶。

$$Na_2PtCl_6+2NH_4Cl=(NH_4)_2PtCl_6+2NaCl\cdots\cdots(7)$$

用氯化銨 10～15 %之冷溶液予以洗淨，上述過濾時溫度不能太低，因會產生不純物之共沉，結果美麗之黃色結晶會變成褐色或綠色之結晶。

把沉澱裝在大型磁皿中，在 600～700 °C 乾燥之可得灰色之海綿狀白金。用稀塩酸洗滌乾淨後除去塩類，再以熱水洗去酸。一次之精製可得純度 99.99 %之白金。若重覆本法之操作可得測溫計用之純白金。第九表為本法之一例。

第 九 表



3.1b) 電解法：粗海綿白金可以塩酸化氯鉑酸溶液作為電解液，在低電流密度下電解之，直接可獲得金屬狀之白金。電解液可用前述之氫氯鉑酸溶液或使用白金以電解法來溶解作為電解液。

電解液通常含游離酸 200～300 g/l ，白金 50～100g/l ，液溫 60 °C 內外，電流密度為 2～3 A (DC)/dm^2 ，電解槽壓 1～1.5V。在陽極使用粗白金、陰極使用純白金。用此法時不能除去金，所以粗白金或電解液中必須先把金除去。電解所得之白金約 99.98 %之純度。

純白金之利用大部份用於測溫器上，由上述所得之白金粉，再由高鋁氧質或氧化鎂製瓶用石灰予以塗上，之後使用高周波電氣爐熔解，加工成為測溫之純白金，測溫用之規格為 R_{100}/R_0 1.3910。

(R_{100}/R_0係在 100 °C, 0 °C 時之電氣阻抗。)

3.2 鈀之精製：

3.2 a) $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$沉澱法；不屬於塩類之粗鈀可用王水溶解，鈀可與王水發生劇烈之反應，必要時溫和地加熱。王水不溶之殘渣過濾並洗淨、乾燥作為銥、銠之原料。溶液蒸發乾固把多餘之酸逐出後再加少量塩酸重覆蒸發乾固，完全予以脱硝。

乾固之氯化物放冷後加少量之塩酸潤濕，加溫水後再加熱來溶解使鈀變成氯化亞鈀而溶解。若所用之原料來自鎳銅、鎳鎳時之副產品，即含有少量之碲、鉍。所得之鈀溶液用水予以稀釋使其濃度約在 40g/l 左右，盛在 10l 之蒸發盤，每盤為 4l 之溶液，然後加入濃銨水於是產生肉色之 $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ $PdCl_2$ 沉澱。之後再把這些沉澱再用銨水溶解，此時若液中含有鐵，鎳等即會產生沉澱。為了要除去液中過剩之氨，先把它煮沸後濾過不純之沉澱物。銅之 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 錯離子具有特別之顏色，對於精製過程之進行辨別相當有帮助。

濾液冷至室溫加入塩酸使成為塩酸性之溶液，可得黃色之 $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$。這種操作盡量在水冷下進行。黃色沉澱最好使用吸引過濾器，沉澱物用冷水洗淨，再用氨水溶解之，使溶液不呈綠色為止。使用塩酸及氨水處理要重覆數次以致於鈀塩之銨性溶液呈淡黃色或黃色為止，即表示銅之存在已到甚微地步，才把這溶液一面水冷一面加少許過量之塩酸，使之成為 $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ 之沉澱，過濾後用冷水洗淨並乾燥之。

$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ 乾燥後在氫氣流中於低溫焙燒或用電氣爐在 600 °C 左右之溫度加熱均 2～3 小時即可得海綿狀之鈀。用熱水洗淨即為精製之海綿鈀。在空氣中所焙燒之海綿狀鈀容易被氧化會呈青色或紫色，必須再由氫氣來還元，比較麻煩。由上述所得鈀純度約在 99.9～99.95 %。

3.2 b) 氯鈀酸銨沉澱法；由上述所得之鈀再由本法可以製得高純度之鈀。上述方法是把其他白金族分離，而本法即把銅、鎳、鐵等之卑金屬很有效地除去。

粗鈀仍如前法用王水處理，脱硝後萃取氯化鈀，調節鈀之濃度約在 100g/l 左右。並加入與溶液同量之飽和氯化銨溶液，再加入 1/3 之濃硝酸 (d = 1.42) 後溫和加熱予以氧化，即鈀成為氯鈀酸銨 $[(NH_4)_2PdCl_6]$ 之美麗結晶沉澱。若有其他白金族產生共沈其沉澱呈赤褐色或茶褐色。

氯鈀酸銨係紅色沉澱，以氯化銨 20 % 之冷溶液充分洗淨，乾燥後灼熱之即成為海綿狀鈀，再用 a) 法處理即變成高純度之精製鈀。

3.2c) 其他之精製法：在氯化鈀之弱塩酸性溶液中，加入塩酸性二甲基乙二醛肟 (Dimethyl glyoxime) 溶液即產生鈀之沉澱，把這個過程重覆操作即可獲得精製鈀。此外還有電解法、或離子交換樹脂等之精製法。

3.3 銥之精製

銥為白金族中最不容易溶解之金屬，所以要溶解粗金及 iridosmium 之天然合金最好的方法是用氫氧化塩類予以混合熔融。亦即硝石與氫氧化鉀、過氧化鈉、與氫氧化鈉或單獨之過氧化鈉等所謂鹼性氧化劑熔融法。其中以過氧化鈉與氫氧化鈉和單獨過氧化鈉之效果較佳。又從金之電解所得粗銥或其他微量之白金族，可與食塩混合在氯氣流中焙燒亦為效果甚佳之方法。若有必要可採用前述之鉛、鋅等合金之方法使之成為粉末，再予以精煉。

粗銥之粉末原料與同量已脫水之氫氧化鈉、3倍量之過氧化鈉在600～750°C 予以熔融。同時要常常攪拌並加熱60～90分鐘，然後把熔融物倒在鐵板上或放入磁製瓶中放冷。放在鐵板上之熔融物冷却後很容易剝離。把這些用冷水浸出那大部份之銖、釕溶於溶液中，銥卽成為氧化物或鈉塩之沉澱殘渣，但有時會有一部份之銥鈉塩會隨銖溶於溶液中。殘渣可用次亞氯酸鈉溶液予以浸出，先把殘渣中之釕浸出除去。

殘渣加塩酸後加熱溶解，把銥溶出，若有不溶殘渣卽重覆操作一直到全部溶解為止。粗銥中之銠會同時溶出所以必須預先使用重硫酸鉀熔融把銠分離。

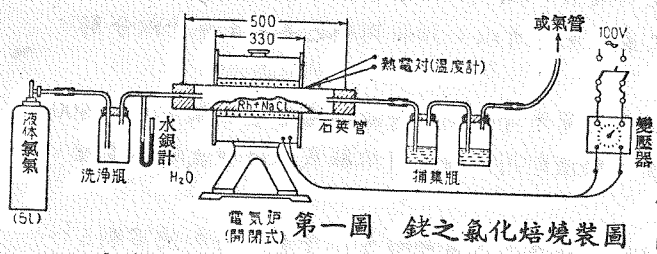
銥之塩酸溶液通以氯氣，把銥氧化成四價之化合物，並加入氯化銨之飽和溶液使氯銥酸銨 $[(NH_4)_2IrCl_6]$ 沉澱。此沉澱若很純則呈純黑色之結晶，若含有白金、釕、銠等元素則呈黑褐色或略帶紅色之黑色，重覆沉澱操作固然可將不純物分離除去，但白金及釕是除不掉的。

氯銥酸銨過濾後懸於熱水中，吹入二氧化硫酸氣一直到飽和把銥塩溶解。銥在此時成了價化合物很容易溶解。若有銠之存在會成為微溶性之亞硫酸錯塩沉澱，把它過濾後，濾液加塩酸並蒸發乾固重覆操作，再將液中之亞硫酸塩分解。把銥製成純粹之氯化物後溶於溫水，通以氯氣使銥氧化。然後加入氯化銨之熱飽和溶液，銥卽成為黑色結晶狀之氯銥酸銨而沉澱。沉澱過濾後用王水溶解，並蒸發乾固脫硝，並重覆氯銥酸銨之沉澱操作。最後之沉澱用氯化銨15％之冷溶液充分洗淨乾燥後放入磁製瓶中，灼熱分解變成海綿狀銥。這種銥富於活性，所以最好用吹管吹入氫氣予以還元，然後使用氫氣流來完全還元。若直接使用氫氣流來還元時，必先在室溫程度充分通以氫氣且慢慢加熱。因為灼熱所得之海綿銥在室溫就會與氫氣發生極烈反應。還元完了之灰色銥用稀王水來洗淨，之後再用水洗乾燥之，可得99.9％之銥金屬。

4.銠之精製

銠主要的來源是在白金精製過程中之沉澱物，另外亦可由銥之精製殘渣中收回一部份。從這些殘渣可收回粗銠已如前所述，另外在殘渣中可使用硫酸氫鉀或硫酸氫鈉予以溶解，把銠製成水溶性之塩類 $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$ 而萃取，再用鋅還元成沉澱之方法。

粗銠粉末摻以過量之食塩，在氯氣流中於700°C 左右予以焙燒使銠反應生成水溶性之氯銠酸鈉，第一圖所示者係其製造流程圖。氯氣一方面保持暢通一方面加熱至700°C保持90～120分鐘之焙燒時間。為了避免食塩之熔融，溫度不能超過750°C。焙燒後把生成物以溫水萃出，殘渣卽重覆焙燒之操作一直到銠完全變成氯銠酸鈉。萃取溶液呈赤紫色。



第一圖 銠之氯化焙燒裝圖

這些溶液應調整為含銠濃度40g/l之程度，若發生沉澱現象必定是氯化銀，應把它過濾除去。濾液盛在10l之磁製蒸發盤上，每盤約2.5l 三溶液，一面加熱一面慢慢加入亞硝酸鈉之50％熱溶液，一直到沒有產生氧化氮氣體為止，卽氯化銠之赤紫色會變成透明之淡黃色或黃色。若其中含銅之成份溶液會變為略帶綠色。銠塩完全轉化為 $Na_3[$

$Rh(NO_2)_6$]時，把溶液煮沸約15 分鐘可除去卑金屬之氫氧化物或塩基性塩之沉澱。銥和釕可作成與銠同樣安定之溶液。所以銥和釕必須用二．4．a）之方法先把它分離才不影響銥之精製。

濾過後之銠亞硝酸塩溶液再加上亞硝酸鈉50 % 之熱溶液100 CC ，放冷至50 °C 以下。此時滴入2～3 %之硫化鈉溶液把殘留之不純物變成硫化物之沉澱而除去，硫化鈉溶液大致5～10g 即可，把溶液攪拌均勻靜置一夜，即有鉛、鎳、等之卑金屬之沉澱，過濾後除去，過剩之硫化鈉必須除去，所以把溶液煮沸，所生成之硫化銠會再回到原料之狀況，把這些濾液放冷後水冷至18° C 以下，加上氯化銨之飽和溶液使之成為$(NH_4)_2[Rh(NO_2)_6]$之沉澱。此為白色結晶狀對水微溶，若有白金族共沉時會呈黃色。但銥與銠為同樣之白色沉澱所以若有它之混入即無法辨別，因此必須預先把它分離。

白色沉澱再以15 % 之氯化銨冷飽和溶液洗淨後移至蒸發盤，加稀王水200 CC 慢慢加熱予以分解。再加上塩酸100 CC 蒸發乾固，重覆操作以脫硝。乾涸物全為氯化物放冷後約加入1公升之溫水並加熱溶解。若要獲得高純度之銠，再把這溶液用亞硝酸鈉及硫化鈉處理法重覆之則可。

如此所得之氯銠酸之溶液經加熱沸騰後加入氯化銨之熱飽和溶液，可得氯銠酸銨之美麗赤紫色沉澱，放冷至50 °C 左右時加入其容積之1.5 倍以上之酒精使之完全沉澱。過濾。

氯銠酸銨乾燥後使用氫氣還元或用電爐灼熱而成為海綿狀銠。在空氣中灼熱時可能有部份之銠被氧化，所以在低溫氫氣流中還元較好。如此所得之銠用稀王水洗淨，再用水洗、乾燥。

銠是與白金成為合金而使用，一般以10 % 或13 %之合金使用於熱電對，合金之純度須在99 99 %以上，而銥之含量必須微到用分光分析測驗只呈痕跡之程度。依本精製法重覆幾次即可獲得純度極高之銠。

3.5釕之精製

釕了氧化物具有揮發性之性質，所以它在白金族中之精製法比較容易。一般之精製原理是使用鹼性氧化劑來處理，先把釕、鐵分解後在這些溶液中通以氯氣至飽和，並在沸點附近予以蒸餾，銕可使用硝酸蒸餾變成四氧化物，這個化合物就很容易分餾了。

粗釕把它變成粉末。若原料是氯化釕酸銨$(NH_4)_2RuCl_5$它在蒸餾時會產生遊離之氯，容易與氯氣反應而生成具有爆發性之氯化氮，所以必須將用剩之王水完全予以分解，此點務請切記。

粉末之粗釕，用同量之過氧化鈉及3 倍量之苛性鈉一起放進適當之磁瓶中，於600～700 °C 熔融，於冷後加水抽出液體，殘渣即用酒精反覆熔融或以次亞氯酸鈉處理，完全把釕抽出。

若有鐵之存在同樣與釕被抽出，所以先慢慢加入濃硝酸予以中和，再加使多剩5～10 % 程度，乃變成硝酸酸性物，然後加熱蒸餾把鐵分餾。放冷後加上過量之苛性鈉並通以氯氣使之飽和，並加熱至80～90 °C 而蒸餾出四氧化釕。最好能通以稀薄之氯氣使蒸餾趨於完全。在釕之容器加入水4 份，塩酸1 份、酒精1 份之稀薄塩酸溶液，釕之蒸餾捕集容器應分三個串聯，在第一捕集容器不加酒精。容器之溫度最好保持在25～

35 °C 。餾出份沒有時，把溫度提高讓它沸騰，再加苛性鈉，並通以氯氣而蒸餾，蒸餾完了後把殘液中和並加酒精，加熱沸騰，把殘餾之釕及混在一起之銥沉澱回收。

在蒸餾容器之溶液全部合併在一起，慢慢加熱蒸發乾涸之，把過剩之塩酸逐出後再加硝酸，重覆蒸發乾涸作業一直到完全除去鋨為止。乾涸之塩，再加塩酸蒸發乾涸後加水溶解使變成鹼性溶液，再蒸餾精製。在此所得之純溶液加熱濃縮，加上氯化銨飽和溶液即產生橙黃色 $(NH_4)_2RuCl_3$ 之沉澱。這個塩很容易被水溶解，所以要在很濃厚之溶液中沉澱才好。

沉澱物使用氯化銨之冷飽和溶液予以洗淨，乾燥，並在氫氣流中 200 °C 左右還元，或直接灼燒使成為海綿狀釕。後者之處理時表面被氧化，所以還要在氫氣中予以還元最後以溫水充分洗淨、乾燥之。

另外有關分離釕與銥，Gibbs 提出使用亞硝酸與硫化鈉使釕成為硫化物之沉澱而分離。

3.6 鋨之精製

粗鋨在鹼性氧化劑之下熔解後用水抽出，此法可把鋨完全變成鋨酸鈉之溶液而抽出。但其他微量之白金族以及錫、鋅、鉛亦可溶解。

鹼性鋨塩溶液中要回收鋨有幾個提案，其中最有效果之方法是電解溶液，在陰極上折出二氧化鋨，或用硫酸中和把二氧化鋨沉澱之二個方法。二氧化鋨可用氫氣還元使成為金屬狀之鋨。

要獲得高純度之鋨時把粉末鋨放進磁製船形盤，並放入石英管或硬質玻璃管內，之後在電氣爐加熱。燃燒管約在中央向下方彎曲 45 度，其末端略為浸入裝有塩酸 (d = 1.12) 之三角瓶中，捕集容器以水來冷却，然後通以氧氣把電氣爐溫度提高至 220 ～ 230 °C ：即管內起相當激烈之反應，此時要迅速地加送氧氣，以保持管內之壓力不降低，船皿中之鋨經反應後變成黑色粉末。反應完了後把爐溫慢慢提高，使鋨趨於完全氧化。氧化後之四氧化鋨藉揮發而捕集之。有時四氧化鋨會在管之冷部凝固，所以必須加熱把凝固之鋨使之脫落至容器內，把容器內之鋨氧化物迅速移至附有逆流凝縮器之三角瓶內，加入塩酸與少量之酒精後慢慢加熱至沸騰。四氧化鋨漸漸被還元成四價之氯化物。此反應之終點可由三角瓶壁上已無四氧化鋨之凝縮物來看出。或溶液之顏色變成透明之赤色、或以四氧化鋨之臭氣消失來判斷。

為了要捕集逆流凝縮器出口之四氧化鋨揮發物，容器內最好含有苛性納及酒精之溶液，以避免四氧化鋨之逸去。

還元所使用之塩酸必須為計算量之 2 倍，一旦氯化鋨生成後必須把過剩之塩酸除去，所以把這溶液移至蒸發盤加熱濃縮。在濃縮液裡加上氯化銨之飽和溶液，而生成氯鋨酸銨 ($(NH_4)_2OsCl_6$ 之沉澱。沉澱洗淨後乾燥並在氫氣流中以 600 ～ 700 °C 之溫度熱之使成金屬狀。這個海綿狀鋨若與空氣接觸即發熱而起氧化作用，所以必須在氮氣流中予以冷却。留在溶液中之鋨經蒸發乾固後在氫氣流中加熱以粗鋨而回收。

處理鋨時必須很謹慎，因為四氧化鋨具有毒性有中毒之可能，尤其要注意保護眼睛（因它是揮發物之故）。只要有少量之氧化鋨即會侵犯眼之粘膜。若不小心吸入器官迅速用微量硫化氫作為解毒劑解毒之。又鋨及釕之蒸餾裝置之連結，必須全部用玻璃器具，因橡皮製品，潤滑油酯均屬有機物容易被侵蝕。故不能用。

附件八

電子分光與觸媒作用

田丸謙二 *

「觸媒作用已對環境、能源、資源等人類所面臨之有關各種問題、扮演重要之角色，但我們對於它的本性知道的不多。

到了最近有所謂電子分光之方法被採用，才能迅速蒐集重要之情報。屬於電子分光有許多方法，其中主要有：Energy Loss Spectrocopy (ELS)，X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)，Ultraviolet photoelectron Spectroscopy (UPS)，Appearance Potential spcetrocopy (APS)，Auger Electron Spectroscopy(AES) 等等。每種都有它的內容、特徵、所以對這些略以解說希望能予以發揚光大。」

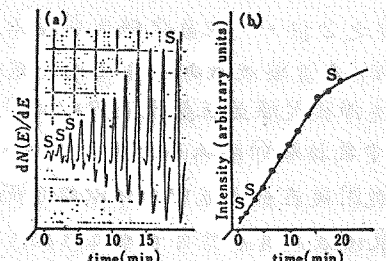
負有重要使命之觸媒，我們對它到低了解多少？知道多少？實際上在探索高性能觸媒時，雖已得到一點知識，但真正之真象仍在摸索中。固體觸媒之活性、選擇性依其使用觸媒之物質種類而異，不但如此，在同原料以類似之方法製造時，其調配方法略有不同即其性能會大大的不同。有時添加一些微量物質即能活性顯著地增加或降低。

同樣一種觸媒與某種氣體接觸，或改變溫度即其性能完全不同。且觸媒在反應中途其活性隨時間之長久而變化。有趣的是，全分析之組成相同，亘X光繞射分析相同，結晶構造相同，但其活性或選擇性有顯著之不同。

那麼，觸媒為何有這種怪現象產生？但到目前為止我們只知道一項共同之點，就是它在反應系中，其固體表面起變化，有關這個「反應場」之表面才是基本問題。這種表面之特別與固體本身有所不同。例如鑽石之構造是共有結合，碳原子互相結合的很堅固，是一種典型之絕緣體，但如經過超高真空中予以粉碎即生成新的表面，這樣一來碳原子間之結合被切斷在表面多為不飽和之結合，於是它的表面能由π電子作電的傳導，與原固體之性質相差很多。

氫化學之個體雖仍未知，但其表面之氫氣與化學上有強烈之吸着力，所以可以作為加氫處理之良好觸媒。通過所謂表面而失去結合之同伴即生成半面狀態，在個體內之原子間結合形態會呈顯不同之不飽和性，依其特殊之結合而表示其不同之反應性。

這種富於不飽和性、高反應性之「表面」與其個體比較，多半是原子數較少，所以想必有微量之東西與原子表面產生強烈之吸着作用，它來自氣相中或由固體中擴散，對於觸媒活性有顯著之影響。例如鉬(Molybdenum)在超高真空中加熱，即由個體內所含微



第一圖 (a) 於 1200 °C Mo 之內部硫份集中表面之情形與 (b) 表面所集中之硫磺量時間之關係。

田丸謙二

* Kenzi Tamaru：東京大學理學部化學教室，文刊化學の領域 30-3，19-26.1976

量硫份集中於表面，如第一圖 所示。（這個事實是由後節將 述之 Auger 電子分光法所實測者）。把樣品放在真空中時，若有殘留氣體存在卽與表面產 生結合於是表面將被覆蓋。例如殘留氣體之壓力為 10^{-6} Torr ，在數秒內其表面卽被覆蓋，這個原理已載於分子運動論中。所以固體表面若要保持不變殘留氣體要在 10^{-10} 以下才行。

這種處理極難之「表面」問題是一種很複雜的問題。原來之樣品表面倒底是很清潔的東西？或者是已由某種東西所佔有？怎樣的原子配列？電 子狀態又如何？等等至今都沒有什麼方法以查明表面本身，只是利用間接的手段查明表 面之觸媒作用，吸附量、吸附熱之測定等來說明表面之特性而已。像這樣所收集之間接 資料再多也不能獲得表面本身之本性倒底如何？甚至於表面為何能起觸媒作用都不知道。像瞎子摸象，測量表面有關之活性係數，或查究觸媒之週期律，或測出電氣陰性度等 之相關性，但就沒有摸到核心。

其後，以紅內線光波吸收之開始使用，跟着有紫外線、ESR 、NMR 等之許多方法相繼被採用，尤其對於吸附特 質及其現象，都能取得較多之資料。想起當初只以間接法來獲得情報之基礎，以推想反應之起因，而今天已能查明到反應中之吸附性質，可以說已向前跨出一大步，對於反應已知它所經過之步驟。

第 一 表

Surface Analysis Methods

Incident ↓ \ Measured →	UV	X-RAY	e	IONS	ATOMS & MOLEC.
UV			UPS	PD	
X-RAY		(XRF)	XPS (AES)		
e	UVE	EEX APS	LEED AES ELS	ED	
IONS		IEX	INS	ISS IMA	
ATOMS & MOLEC.					MB

UVE; Ultraviolet emission, XRF; X-ray fluorescence, EEX; Electron excited X-rays, APS; Appearance potential spectry., IEX; Ion-excited X-rays, INS; Ion neutralization spectry., ISS; Ion scattering spectry., IMA; Ion microprobe analyzer, PD; Photo-desorption, ED; Electron-desorption, MB; Molecular beam.

但這些有效之手段實際上對於「反應現場」之表面來說，所能得到之情報還是太少，使人覺得相當洩氣。近年來已有所謂「電子分光」法之出現，且其進步迅速已發揮它的有效特性。這些新的方法如第一表所示。這些方法是利用固體表面之電子、X線、紫外光 、離子等之粒子，入射光衝擊而使固體表面所放出之各種粒子、電滋波。由這些粒子、電磁波來查明其表面之特性。第一表左邊之第一列是衝擊者名稱橫的第一行是放出的東西，由行列所組成交點係表示各種組合方法的名稱。固體之表面被電子或離子撞擊，放出時這些粒子只限於固體之表面，所以粒子所帶出來之情報也就是表面之情報，由此我們可查出表面之問題。

在這裡簡單地舉一例來說明，使用一定速度之電子來 (Electronic Beam) 撞擊固體表面。大部份以入射電子相同量之能源而散發，其他之部份卽與表面層中所有之振動、電子狀態，高導電性氣體（原形質 Plasma）等， 起作用並與它相當量之能源而散發消失。

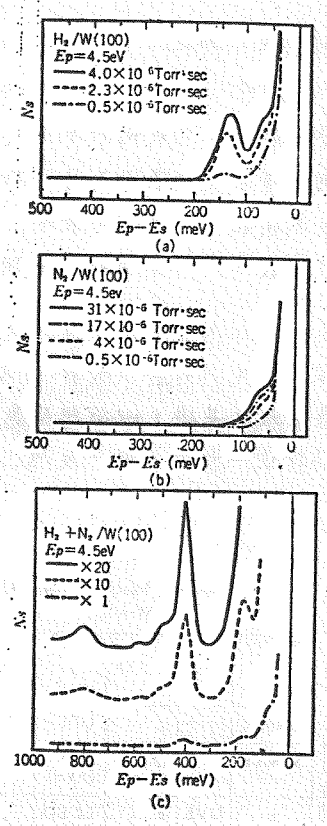
通過這種能源損失光譜（ELS），可以測定表面層所含有之能源間隙（Energy Cap）。第二圖就是 Propst 等所求得之光譜。就 N_2+H_2 來看，與單獨之 N_2，H_2 不同，可以看出 N-H 之伸縮與變角振動之吸收。

X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 法中，在金之表面以已知之波長 ν（enexgy）之X線予以照射，即會產生光電子。這個電子之運動能（En）可由下式表之

$$En = h\nu - BEn - \phi$$

但 BEn 係表示從金之某深處（結合能）所出來之量，ϕ 是代表樣品之作功係數，En 之值可由電子分光器直接予以測定。

由這種方法所得之 BEn 值是表示內核能之能位（level），是原子特有之東西，這個核不但能提示，是何種類之直接情報，並由其強度而獲知表面組成。另一方面由於其原子之結合狀態致使其能源準位、電荷產生變化，即所謂化學效應（Chemical effects）化學偏移（Chemical Shift）或光譜之 Bond 之形狀發生變化），由它可獲得關於原子之 Chemical environments 之情報，例如把蟻酸吸附於鐵、苯二甲藍染料（Iron - phthalocyanine），即可獲得如第三圖所示之光譜。橫軸表示電子之結合能。第三圖之上段是鐵苯二甲藍本身，而下段即吸附蟻酸者，中段是鐵苯二甲藍吸附吡啶（Pgridine）所顯示之光譜。（見次頁）



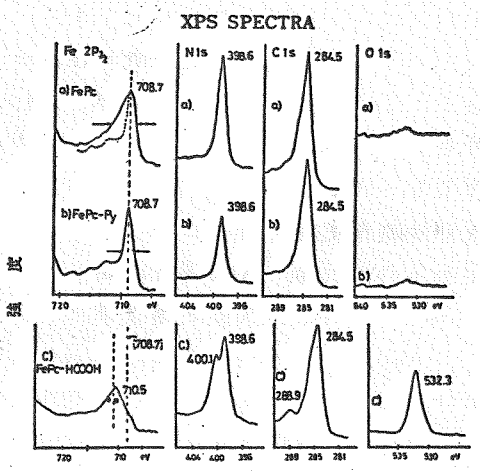
第 二 圖

Fe2p之電子結合能比蟻酸之吸附約大 2eV，這表示中心鐵原子被氧化之現象。另一方面 N1s 在比 1.5ev 之深處呈現小尖峯（Peak），這些光譜是在鐵苯二甲藍分子上蟻酸之解離吸附而使中心之鐵原子上面之蟻酸離子，與質子（Proton）在橋架氮元素上結合＋而成 NH^+，於是增加氮元素 NIs 之電子結合能所示之新尖峯。關於解離吸附之現象，紅內綫吸收或 UPS等之結果亦支持此一理論。（另一方面吡啶之吸附是「配位結合」所以在第三圖看不到電荷之移動）

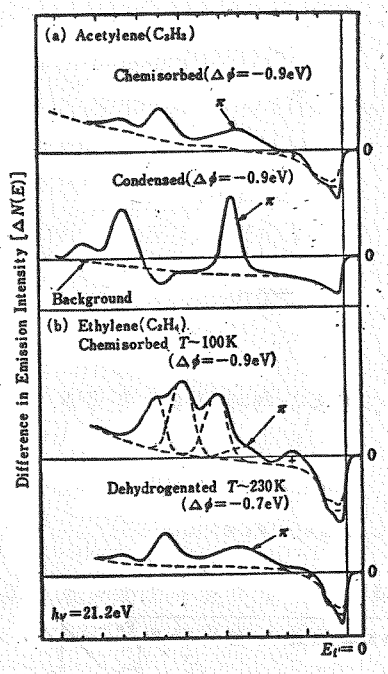
UPS（Vaqum UV Photoelectron spectroscopy）所採用是紫外光線，與XPS所使用之X射線不所不同。射到樣品之光能遠比X光低，因比內核電子不飛出而原子價電子被放出。

這樣一來可以得到它周圍環境之情報，紫外光之光源其能幅約在數 mev 左右，而軟X-ray 為 1ev，所以 UPS 法比較能給與保持高度分解能或強度。但其光譜並非原子特有者所以不能用於元素之分析。不過對於表面層之構造帶等之研究是非常有效，它可以提供吸附前後之光譜變化或吸附質所顯示之光譜可以提供有關吸附狀態或吸附作用之重要

資料。



第三圖　結合能(ev)



第四圖 Electron Binding Energy(ev)

第四圖之註：

a) 於 300K 之溫度，1.2×10^{-6}Torr^{-1}秒之乙炔接觸 Ni(111) 面時 UPS 之差之光譜與於 100K, 6×10^{-8}Torr 之乙炔凝縮之光譜

b) 100K, 1.2×10^{-6}Torr^{-1}Sec 之乙烯按觸化學吸附者，與 230～300K 時脫氫之乙烯之差之光譜。

利用 HeI(21.2ev) 為光源，由 Eastman 等所作之研究結果之一例如第四圖所示。這是於 Ni(111) 晶格面上吸附乙炔或乙烯時所產生之光電子能而求得之電子結合能之差光譜。在室溫吸附乙炔時之光譜差（圖之最上段）與吸附乙烯（最下段）相同，由此可知吸附乙烯時被分解成乙烷和乙炔，而後者即被 Ni 表面很強烈地吸附着。其他在 Ni(100)晶格面吸附 CO 時之 UPS 光譜亦提示有 CO 之解離吸附現象，同樣 XPS 之資料亦支持這個結論。

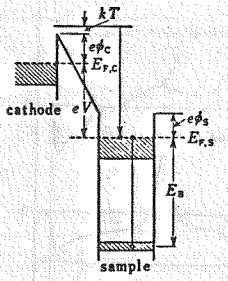
由 UPS 方法可以測知吸附種類之狀能，且能知道吸附媒之電子狀態在吸附作用前後之變化，及吸附有關之結合性質。UPS 對於微量之吸附會呈現敏感之光譜變化，例如鐵上面之氧來說，UPS 法所檢出過程比 AES 、XPS 更具敏感性。

除 XPS 、UPS 以外，另有 APS 法（Soft X-ray appearance Potential Spectroscopy）。如第五圖所示，電子撞擊在固體表時，加速度與樣品之間把其勢能(Potential)漸漸提高，到某個地方 X-ray 會開始出現，此時之臨界勢能(Vcrit) 可由下式表示，

$$eVcrit = EB - e\phi c - kT$$

內核之電子在其勢能之位置開始，由 Fermi 能位跳上其上面之能位，所以內核就能騰出空的能位出來接受上面所掉下之電子，此時就會產生 X-ray（見圖）。此時所出現

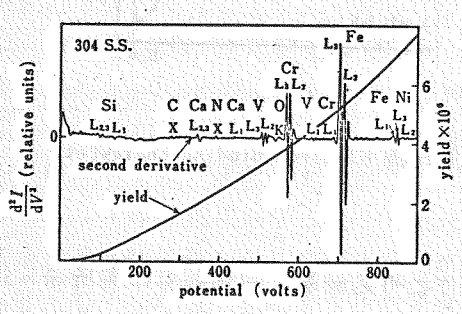
之電位Verit 可直接求取內核電子之結合能（EB），（ ϕc 係加速度之作功係數）。此值係其核所持有者，可由X-ray 表中求得。因此由其光譜可分析表面原子之組成。在後述之AES法中，尤其是重元素來說總會出現上十以上百之線是非常複雜的，所以在APS之光譜中比較簡單明瞭。例如在不銹鋼中之釩在AES無法每Cr或O分離或定量，但APS卽很容易地可予以定量如第六圖所示。APS還可以由EB 值探知Chemical effeet 或固體之構造帶。



第五圖：係表示內核準位之電子激起，開始時之條件之能源準位圖。

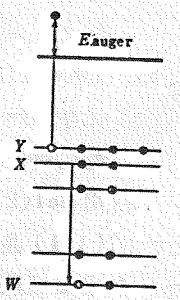
結合能 EB =eV+eφcs+kT

AES法中是在固體表面以X-ray 或電子撞擊卽會產生所謂Auger 電子。這是內核（具有W之結合能）電子受X-ray 或電子衝擊而跳出後其生成離子時具有比它高之能源準位（X）之電子會補上它的空位，由於此時所產生之能源，使它在（Y）準位之電子飛出（如第七圖）。這個飛出電子之運動能與W.X.Y.三者合計之能源準位有關，且其值為其核所特有者，所以若能測定其電子之運動能，不但能作為原子之定性，而依強度亦可作定量。由原子序號Z 原子之Auger 電子能（E^1），若以Fermi 準位之能源為基準卽可用下式表示之。



第六圖．304不銹鋼以APS分析所得者，縱軸係採光電流之二次微分。

AES 難於分離Cr.O 或V，但APS可以把V定量。



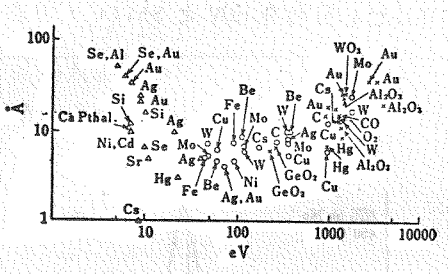
第七圖

$$E^1 = W(Z) - X(Z) - Y(Z+\triangle) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

△是考慮失去二個電子之原子之最終狀態者。

這個Auger 電子是Pierre Auger於1925年在Willson 霧箱中以X-ray 作光電子檢查時，發現與X-ray 波長無關之短軌跡之電子，稱為Auger 電子。要在固體表面以X ray 或電子撞擊使之產生Auger電子時，其電子到底從表面之多少深處飛出外面，其脫出深度（escape depth）如第八圖所示。這個深度隨元素或電子能而不同，金屬大致在10～1000eV之範圍不到10A°。

脫出深度之定量不是一件很容易之工作，以電子測定之AES 比XPS 要少了一半。



第八圖：用 XPS(X) 、UPS(O) 、AES (△) 圖示電子能之參數 Escape depth .

XPS 與 AES 相同點頗多，但在使用上各有其特長，應選擇使用。對於焦點來說，光比電子較容易對準。但散亂之電子容易跑進背景來搗亂。

X-ray 源在 XPS 常使與型之 Alkα 大約具有相當 10^{-8} 安培之光子量，這排在比最典型之電子槍 10μA 下面三位的地方。但在實際測定上要費多少測定時間依樣品、測定條件而有所不同。至於信號之強度要看看獲得多大之光強度或電子光束（electron beam），然後由於表面撞擊所生成之離子化之或然率（衝擊斷面積）有多少測，最後檢查電子速度之分析儀之構造如何，等因未來決定來決定。一般言之，AES 對表面之組成分析很快就會做好，具有比較低之分解能但有很高之感受，XPS 即對於檢查化學效應（Chemical effects）特別好用。

電子衝擊使核準位發生離子化之衝擊斷面積為σe，由 X-ray 者為σhν，即兩者之差有多少？當然這與能源領域有關，但可把它例成表如第二表所示。

第二表　由需子或光量子之衝擊所電離之衝突斷面積各為σe，σkv

Element	Shell	Experimental σe	Theory	σkv
Cu	L_2L_3	7.3	3.5～ 9	30
Fe	L_2L_3	…	6 ～ 17	20
Ti	L_2L_3	25	30 ～ 41	
Sn	M_4M_5	…	9.5～ 59	22
Ag	M_4M_5	…	16.5～ 100	16
Al	L_2L_3	…	560 ～1550	0.7
Al	K	0.4	0.6	
Na	K	1.4	2 ～ 2.7	
K	L_2L_3	50	70	
Si	L_2L_3	…	310 ～ 850	1.2
Si	K	0.1	0.2	
C	K	33	29 ～ 35	1.2
N	K	17	15 ～ 18	2.4
O	K	9～15	8 ～ 10	4
S	L_2L_3	180	230 ～ 320	
Ne	K	3.5	6 ～ 17	7

由表可知元素之種類不同或有關之能源準位差別即其值相差很大。例如以σe來說，比 化氧化高出約三倍。實際上作定量分析時，倒向（back scattering）之其他各種因子會摻入是一件很不簡單之工作，若是單分子層可用 AES 之測定值與其他測定結果相比，即可獲得被覆度與信號大致成比例關係。

XPS，AES 兩者會受樣品原子（試料）之 Chemical environments 之影響，使光譜線移動或變型。

雖然其原子之電荷數目會發生變化，但自其原子取出電子時所需之能源，當然不會相同。化學移位（chemical shift）之大小，大時可達 10eV 以上。（XPS 之光幅普通在 0.5eV 左右有時常發現在 0.3～0.5eV 之間）。一般在金屬表面發生吸附作用時，其吸附質之下面之表面原子之電子結合能變化不大，只是 Peak 之強度減弱而已。但如生成厚表面化合物之相時，當然會產生很大的移動。W 變成 WO_3 時 W4f 線以 4eV，Al 變成 Al_2O_3 時 Al2S 線以 2.5eV 而移動，可見其移動之大小大為不同。所以有不同之吸附狀態發生時，檢查其移動情況即可了解其相對應之吸附狀態。由此可識別

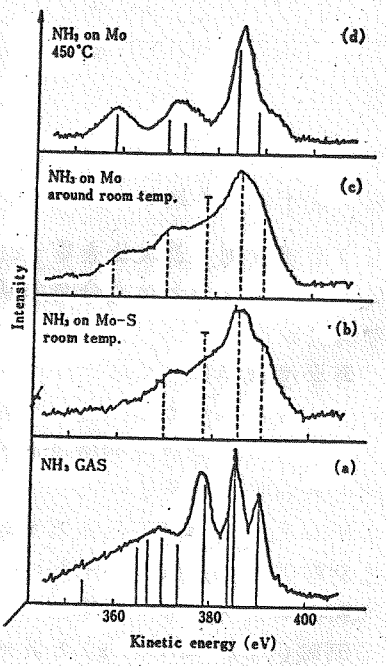
Mo 表面吸附 CO 之 α狀態、β狀態。

比較 XPS 與 AES 之 Chemical shift 時，依其原子種類或過程所含之能源準位之種類而有所不同，例如 KL_{11} L_{111} 之 Auger 線作 Mg 與 MgO之比較約有 60V 之 Shift ，但在 XPS(Mg2S) 只有 1ev 。

其次將介紹有關 AES 之特別高之分解能光譜。氨與清潔之鉬按接觸時，於450℃ C 氮元素之 KLL Auger 電子光譜如第九圖最上段所示，這與氮化物之光譜一致。另一方面在室溫接觸時其光譜如第一圖即使與硫磺飽和面比較，很明顯地與氮化物不同，反而與氣體分子 NH_3 之光譜相似。也就是說 NH_3 氣體分子光譜之各峯不但在擴散，在 a) 圖從右邊算起第三個峯略下降。氣體分子之光譜以(1)式之 △ 其近似值為 1時)[a] 圖所劃之縱線比較一致，從右邊算起第三個峯是來自 NH_3 之結合軌道，即 NH_3 分子被吸附在 Mo 表面時，有一部份之 N－H 結合發生解離現象。

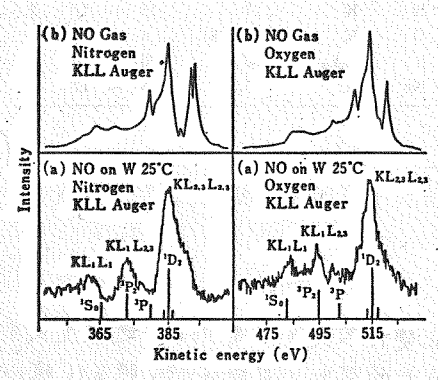
NO 在室溫被 W 表面吸附時，N 或 O 之KLL Auger 電子之光譜如第十圖所示，與氮化物或氧化物同樣有解離吸附之現象。這個 NO 之解離吸附由 XPS 法已予證實。

同樣使用氮分子吸附於清潔鐵表面時，在 100 ℃ 為非解離之光譜，但至 400 °C 即呈解離之型態。這種各色各樣之氣體在各種條件下，觸媒表面所吸附之模樣可由 AES 高分解能光譜獲得了解是一件有趣的



第九圖：(a)(b) 圖上之縱線是由"equiva--lent core approximation" 所計算出來之值 (b)(c) 之點線是氣體氨之實測值。

事情。當然在此時若有電子衝擊即吸附狀態產生變化，自然對解離吸附所測定值是不準的，此點應注意。



第十圖：氣體 NO 與室溫之 W 發生吸附作用時，NO 所產生之高分解能 Auger 光譜

以上所述係使用各種電子分光法來（P_{wo} ＝ 4×10^{-7} Torr）探求固體表面本身或吸附質之作用。同時探查固體表面之氣體以怎樣之方式被吸附，此時固體之電子狀態起如何之變化等等。過去 IR 或 UV 等方法只能追尋吸附種類之動向，在某種反應條件下之吸附動態，並可獲知反應中間體或反應形態，但對於吸附發生處觸媒本身之特性，吸附變化等都沒有辦法予以了解，一直到各種電子分光法新應用之發現才給與我們這方面之未知領域，這是非常重要的一件事。尤其是能夠明瞭固體表面之本性由過去如何反應，進步到為何之步驟，至少可以了解吸附面之原子配列，組成變化對於表面研究已向前邁進一大步，但至完美的境界仍有一段距離。

尤其「化學吸附」之領域，更進一步之「觸媒作用」，其發展過程所帶來之重要問題為今後所要追尋之目標。

ESCALAB 設備圖