



觸媒化學

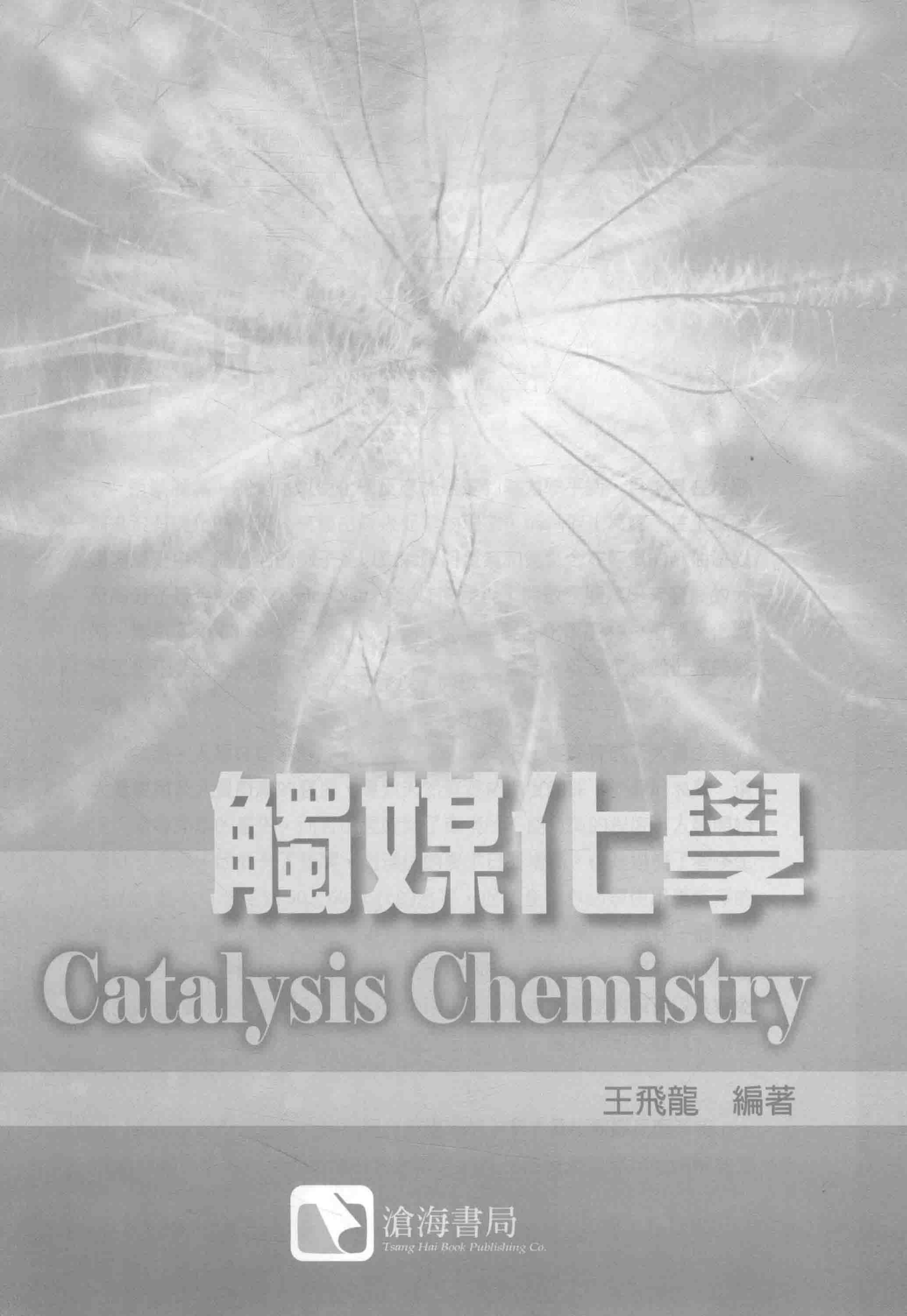
Catalysis Chemistry

王飛龍 編著



滄海書局

Tsang Hai Book Publishing Co.



觸媒化學

Catalysis Chemistry

王飛龍 編著



滄海書局

Tsang Hai Book Publishing Co.

觸媒化學 / 王飛龍編著. -- 初版. --

臺中市 : 滄海, 民 101.04

面 : 公分

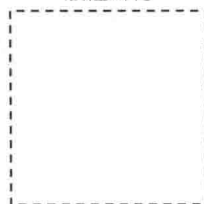
ISBN 978-986-6184-91-8(平裝)

1. 觸媒化學

468.8

101006165

版權所有



翻印必究

滄海書碼 CE0200

觸媒化學

編著者 / 王飛龍

發行人 / 張麗紅

出版者 / 滄海書局

總經銷 / 滄海書局

地 址 : 40757 台中市西屯區台中港路二段 122-19 號 11 樓

電 話 : (04) 2708-8787

傳 真 : (04) 2708-7799

網 址 : <http://www.tsanghai.com.tw>

E-mail : thbook@tsanghai.com.tw

中華民國 101 年 7 月初版一刷

本書所有內容，未經編著者及本公司事前書面授權，不得以任何方式作全部或局部之

翻印、複印、仿製或轉載。

ISBN 978-986-6184-91-8

元素週期表

族																			
1																			
1A																			
1	1	H 氫																	
		1.01	hydrogen																
2	2	Li 鋰		Be 鈹															
		6.94	lithium	9.01	beryllium														
3	3	Na 鈉		Mg 鎂		3	4	5	6	7	8	9							
		22.99	sodium	24.31	magnesium	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B							
4	4	K 鉀		Ca 鈣		Sc 鈦		Ti 鈦		V 釩		Cr 鉻		Mn 錳		Fe 鐵		Co 鈷	
		39.10	potassium	40.08	calcium	44.96	scandium	47.88	titanium	50.94	vanadium	52.00	chromium	54.94	manganese	55.85	iron	58.93	cobalt
5	5	Rb 鉀		Sr 銦		Y 鈺		Zr 鋯		Nb 鈮		Mo 鉬		Tc 鎝		Ru 鈷		Rh 銲	
		85.47	rubidium	87.62	strontium	88.91	yttrium	91.22	zirconium	92.91	niobium	95.94	molybdenum	(99)	technetium	101.07	ruthenium	102.91	rhodium
6	6	Cs 銫		Ba 鋇		La 鐳		Hf 鈹		Ta 鉭		W 鎢		Re 銲		Os 銱		Ir 銲	
		132.91	cesium	137.33	barium	138.91	lanthanum	178.49	hafnium	180.95	tantalum	183.85	tungsten	186.21	rhenium	190.23	osmium	192.22	iridium
7	7	Fr 鈽		Ra 鐳		Ac 鈾		Rf 鋳		Db 鐳		Sg 錒		Bh 鈹		Hs 鐳		Mt 鐳	
		(223)	francium	(226)	radium	(227)	actinium	(261)	rutherfordium	(262)	dubnium	(263)	seaborgium	(262)	bohrium	(265)	hassium	(266)	meitnerium

64 Gd 釷 157.25 gadolinium	65 Tb 釷 158.93 terbium	66 Dy 鐳 162.50 dysprosium	67 Ho 釷 164.93 holmium	68 Er 鉕 167.26 erbium	69 Tm 釷 168.93 thulium	70 Yb 鐳 173.04 ytterbium	71 Lu 鐳 174.97 lutetium
96 Cm 鈾 (247) curium	97 Bk 鈾 (247) berkelium	98 Cf 鈾 (251) californium	99 Es 鐳 (252) einsteinium	100 Fm 鐳 (257) fermium	101 Md 鈾 (258) mendelevium	102 No 鐳 (259) nobelium	103 Lr 鐳 (260) lawrencium



所謂觸媒，就是可以使化學反應加速達到熱力學平衡，且本身在反應前後沒有變化的物質，這種由觸媒促進的現象，稱為催化反應。在工業觸媒發展史中，最著名的例子是以鐵觸媒將氮氣和氫氣合成氨氣的哈伯法以及高分子聚合觸媒 (Zeigler-Natta 觸媒) 的發現，開啟了觸媒研究發展的大門，導引了 1960 年代石油化學工業的蓬勃發展，化學肥料、塑膠、化纖等民生化學品的大量生產，帶給人類更舒適的生活，促進了整個世界的經濟繁榮。

然而，人類在追求舒適的生活及經濟繁榮下，逐漸養成了大量生產、大量使用及大量廢棄的惡習，導致天然資源被過度開採、能源的浪費、環境污染等問題的產生，而且已經達到了環境所不能負荷的程度，人類開始嘗到了惡果，因此有了覺醒，對環保的要求日益增高。但是過慣了奢侈生活的人類不可能回到 50、60 年代的水平，促使產業界必須使用更乾淨的製程進行工業化生產。近年來更是提倡所謂的綠色化學，它是在一個製程中增加主產物的選擇性，提高起始反應物的原子使用效率，摒棄傳統製程只強調反應的產率之觀念，新的想法則是同時考慮廢棄物的減量以及避免有毒或危險物品的使用與生成。要達到這些目標，是我們研究觸媒者所要挑戰的任務。

觸媒反應系統分為「均相觸媒反應系統」和「異相觸媒反應系統」。均相觸媒反應系統，因為全部或大部分的反應物及產物都均勻溶解於溶

液，反應時觸媒依賴快速的攪拌來增加相互間的接觸，反應後產品的回收與觸媒的循環使用必須經過仔細的分離程序，較為麻煩與昂貴；而異相觸媒反應系統則因固態觸媒被固定在反應器中或沉澱在反應器底部，很容易與產物及剩下的反應物完全分離再回收繼續使用，所以被大多數的工廠生產程序所採用。相對應的，一般介紹觸媒的書籍也以「異相觸媒反應系統」為主。隨著社會環境的變化，科技不斷創新，如資訊、電子、光電、通訊、生物科技、奈米科技等，而近年來更應用到香味、毒性物質的偵測，成為人工鼻子、人工舌頭等，逐漸進入人類經濟生活圈中，改變了生活品質，這些科技很多是利用到各式的觸媒作用，而且這些產品不再是以量取勝，因而轉移了產業的結構。本書的內容因應趨勢需求，不再侷限於「異相觸媒反應系統」。

本書第1章「緒論」是講述觸媒的基本概念，對常用的基本原理、觸媒的機能、觸媒作用及觸媒的發展歷史做簡單的說明。第2章「觸媒反應速率」，以動力學的觀點對觸媒的作用、反應機構及研究的方法做通盤的介紹。第3章及第4章則對觸媒的基本構造及吸附理論做介紹。第5章「固體觸媒」，這一部分常見於一般的觸媒書籍中。第6章「金屬錯化合物觸媒」，對金屬錯化合物的簡介到應用以及觸媒的循環做系統的介紹。第7章「觸媒的應用」，除了說明傳統上的應用之外，對觸媒在處理環保及能源問題上的應用亦做廣泛的介紹。本書取材力求寬廣，捨去艱澀的理論部分，適合做為初踏入觸媒領域者的入門書和大學部課程使用。

本書能順利的完成，首先要感謝滄海書局陳老闆的全力支持，亦感謝滄海書局編輯部同仁在辛苦的編校過程中陪我一同度過。再次感謝。

王飛龍 謹識

2012.4



Contents

目錄

第 1 章 緒論 1

- 第一節 觸媒的基本概念 2
- 第二節 化學反應的速度及平衡 3
- 第三節 觸媒的三大機能 4
- 第四節 觸媒作用的解析 6
- 第五節 觸媒的歷史 8
- 第六節 觸媒的用途 13
- 第七節 觸媒的構成、分類及型態 14
- 習題 18

第 2 章 觸媒反應速率 19

- 第一節 化學反應的速率 20
- 第二節 反應器的形式及反應速率的測定 35
- 第三節 基本反應與複合反應 57
- 第四節 基本反應的速率與平衡的關係——線性自由能關係 60
- 第五節 觸媒反應的機構 62

➤ 第六節 反應機構的推斷法 72

習題 81

第 3 章 固體表面的吸附 83

➤ 第一節 物理吸附與化學吸附 84

➤ 第二節 吸附等溫線 86

➤ 第三節 化學吸附的描述 90

➤ 第四節 吸附分子的構造 91

➤ 第五節 配位的化學 96

習題 105

第 4 章 觸媒的構造及物性 107

➤ 第一節 觸媒的型態 108

➤ 第二節 固體觸媒的調製方法 108

➤ 第三節 固體觸媒的物理性質 115

➤ 第四節 固體觸媒物理性質的測定法 122

➤ 第五節 固體觸媒的化學性質 127

習題 139

第 5 章 固體觸媒 141

➤ 第一節 固體觸媒的活性點 142

➤ 第二節 觸媒的構造、組成與機能 149

➤ 第三節 失活及其對策 162



- > 第四節 金屬氧化物及金屬硫化物觸媒 169
- > 第五節 金屬觸媒 183
- > 第六節 載體 190
- 習題 194

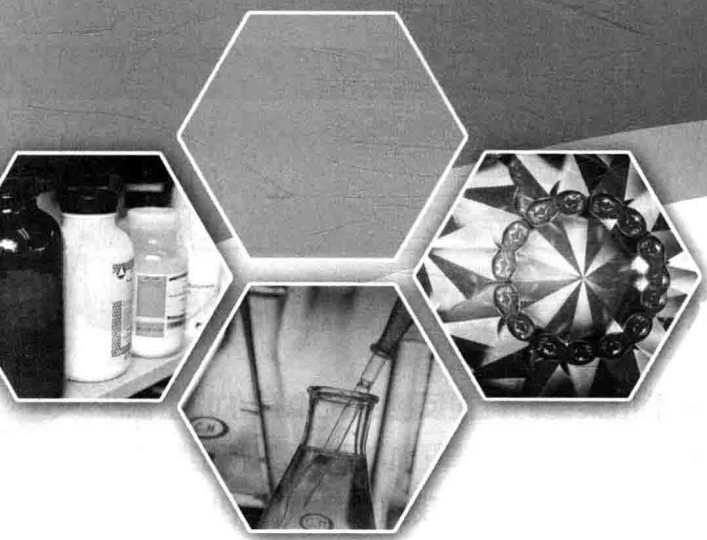
第 6 章 金屬錯化合物觸媒 197

- > 第一節 金屬錯化合物中金屬與配位子特徵 198
- > 第二節 金屬錯化合物觸媒的構造及測定法 212
- > 第三節 金屬錯化合物觸媒的循環 219
- > 第四節 工業用金屬錯化合物觸媒的特徵 221
- > 第五節 金屬錯化合物觸媒的應用實例 235
- > 第六節 酵素觸媒 249
- > 第七節 抗體觸媒 252
- 習題 257

第 7 章 觸媒的應用 259

- > 第一節 觸媒的應用範圍 260
- > 第二節 燃料的製造與觸媒 262
- > 第三節 化學產業與觸媒 275
- > 第四節 能源轉換觸媒 292
- 習題 324

索引 327



緒論

CHAPTER

1

- > 第一節 觸媒的基本概念
- > 第二節 化學反應的速度及平衡
- > 第三節 觸媒的三大機能
- > 第四節 觸媒作用的解析
- > 第五節 觸媒的歷史
- > 第六節 觸媒的用途
- > 第七節 觸媒的構成、分類及型態

第一節

觸媒的基本概念



觸媒 (catalyst) 是指某種物質在反應系統中存在的量很少，但是很明顯的改變化學反應的速率，而且只針對特定的反應有效，反應前後的型態幾乎不變。在我們日常生活中所使用的器材、成品，無不是借用「觸媒」的力量，由原料經由許多的程序製造而成。

現今，資源缺乏的問題日益嚴重，所以原料的多樣化、有效的利用及再生利用是因應之道，而這也必須依賴發展出有效的觸媒。此外，像醫藥、農藥等精細化學品雖然量少，但累積起來也相當可觀，如何研發出副產物少的製造程序，重要的關鍵也在於觸媒。另一方面，合成出來的成品也要減少對環境的污染，以避免增加環境的負擔，因此，需要開發能自我分解或循環再生的產品。為了要達到上述目標，需要有新的製程，將有害物質轉換成無害物質來保護這個環境，是環境觸媒的使命，其目前已有相當的發展，但尚嫌不足，我們期待更具機能性的觸媒能被開發出來。

觸媒有很多種型態及使用方法，都能發揮其獨特的機能。**觸媒的機能** (functions of catalyst) 大致有以下三項：一是能夠加快反應速度的「**活性**」(activity)；另一個則是只能促進某個特定反應的「**選擇性**」(selectivity)；此外，觸媒的機能在使用中會漸漸的降低，到最後會變得無效，這段期間稱為觸媒的「**壽命**」(**耐久性**) (life time)。所以活性、選擇性及壽命為觸媒的三個主要特性。

本書中將討論觸媒具有其機能性的原理，進而討論如何改進開發觸媒的機能。



第 1 節

化學反應的速度及平衡



觸媒可以改變化學反應到達平衡的速度，但是卻無法改變反應系的化學平衡；通常化學平衡是由溫度、壓力及反應組成等條件來決定。這裡用一個可逆的反應 [如 (1-1) 式] 來說明：



其中反應物 A 的濃度隨時間的變化如圖 1-1 所示。如曲線 *a* 所示，當一定量的 A 進行反應時，A 的濃度隨著時間逐漸減少，最後成為一定值 $[A]_e$ 。反之，若取同樣莫耳數的 B 為起始原料進行反應，卻也得到了相同的組成 (曲線 *b*)。假設正逆反應都為一次式時，正反應 $A \rightarrow B$ 的反應速率常數為 k_1 ，逆反應 $B \rightarrow A$ 的反應速率常數為 k_2 。平衡時，正反應與逆反應的速率相等，即 $k_1[A]_e = k_2[B]_e$ ，得到 $K = k_1/k_2 = [A]_e/[B]_e$ ， K 稱為平衡常數， $[A]_e$ 、 $[B]_e$ 稱為平衡濃度，是由在該反應條件下的

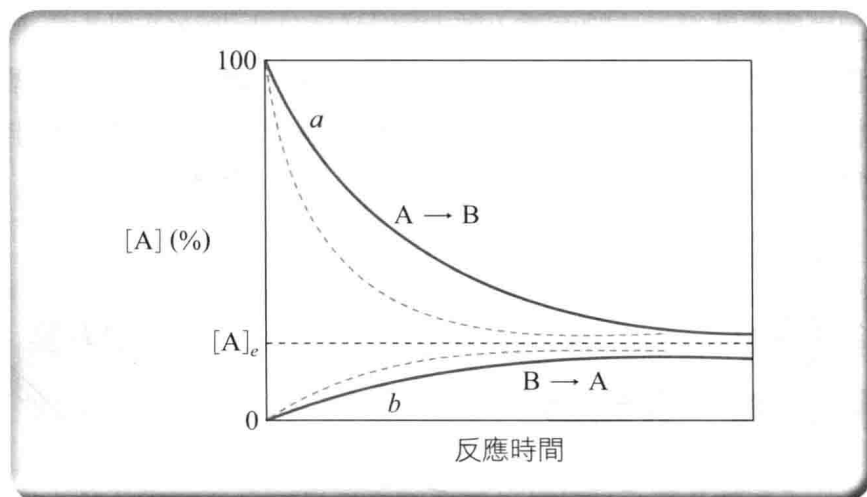


圖 1-1 反應速度與平衡

反應平衡常數 K 所決定。平衡時，正反應與逆反應反應速率的差值為零，因此巨觀上， A 及 B 的濃度不再隨時間改變。當觸媒存在下，濃度的變化速度如虛線所示，平衡濃度 $[A]_e$ 還是保持不變。這說明了，觸媒雖然可以改變反應速率，但是對正向、逆向反應都具有同樣效果， $A \rightarrow B$ 或 $B \rightarrow A$ 的反應速度都被加速，所以平衡值不會改變。

另一個情況，以 A 為起始原料，生成物不僅有 B ，也可能生成 C 。縱使 C 在熱力學上比 B 來得安定，此時只要選擇適當的觸媒，也可以控制反應僅讓 $A \rightarrow B$ 進行。這種機能即為選擇性，是觸媒的一個重要特性。另外，當反應物不只一個的時候，可以選擇其中的一個成分來反應，這亦是觸媒的選擇性之一。

觸媒反應除了考慮熱力學平衡理論外，必須同時考慮動力學上的理論。例如，在熱力學上可行的眾多反應中，要讓哪一個反應物進行反應，或者得到特定生成物等問題，是由動力學來決定。因此，在考慮觸媒反應時，要清楚的分辨到底是熱力學或動力學上的問題。我們可以利用觸媒針對這個區分，來控制反應的進行。一般而言，熱力學上有利的反應，在動力學上也容易發生，而且熱力學和動力學之間常有相關性。利用這個相關性，對於相類似的觸媒反應的作用解析與觸媒的設計上非常有用。

第 三 節

觸媒的三大機能



「活性」、「選擇性」及「壽命」這三者是觸媒的基本機能。我們分述如下。



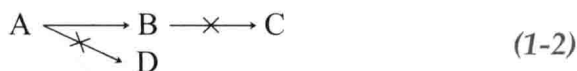
1. 活性

活性是觸媒最基本的機能，無觸媒時不會進行的反應，添加觸媒後反應就能進行。活性越高的觸媒，使用量越少，需要的反應器體積也比較小，而且在較低溫度即可進行，此情況下，反應速度的控制也較容易。

2. 選擇性

選擇性是指從多個可能的反應中，能選擇期望的反應來使其進行。如此，對希望的產物可以得到高產率，不僅能節省資源，生成物的分離與精製亦可以簡化，能有效的節省能源。另外，有害的副產物也可以降低，對於環境的維護有很大的幫助。故選擇性的提升可說是三贏的。此外，主反應式裡所包含的副產物或溶劑也會形成問題，我們之後再加以討論。

當一個反應物分子可能反應生成好幾種生成物，希望能生成特定生成物的選擇性，則稱為**生成物選擇性** (product selectivity) [如 (1-2) 式]。另一方面，從一種混合物中僅選擇特定的分子加以反應，稱為**反應物選擇性** (reactant selectivity) [如 (1-3) 式]，這種選擇性在酵素的反應中常常可以看見，或稱為**基質特異性** (substrate specificity)。



3. 壽命

壽命或稱為耐久性，在觸媒的實用上是一個很重要的機能。依照觸媒的定義，雖說反應前後觸媒不會發生變化，但是

實際上長時間使用時，觸媒的機能會逐漸的下降，必須要更換新的觸媒，或者需要將舊觸媒加以再生。商用的觸媒一般採用貴金屬，或者在調製時很費工，所以價格都很高，因此，觸媒壽命不長的話，很難商業化。實用化觸媒的壽命，一般從半年到五年最為普遍。

第四節

觸媒作用的解析



圖 1-2 為 Ag 觸媒促進乙烯氧化成環氧乙烷反應中，反應過程的能量變化圖。此反應的能量障礙很大，所以沒有觸媒存在時幾乎不反應；但是 Ag 觸媒存在時，反應經由一些能量障礙較低的基本反應，亦即經由一條新的反應途徑，使得反應能順利進行。

從這個圖示中可以看出觸媒作用的一些重點。第一、氧分子的鍵結切斷時所需的能量約為 400 kJ/mol，但是在 Ag 表面上幾乎不需要能量就能夠被吸附，表面上形成了新的 Ag—O—O 的鍵結；第二、Ag 表面上形成的氧原子，其反應性非常的高；第三、反應終了時，觸媒又回到了原來的狀態。

上述的第二點尤其重要，其關係著一個良好觸媒的基本性質。假若表面上的氧原子過分的安定，即在圖 1-2 中所示第二個能量水平過分低下時，接續的反應步驟將不易進行，使得全體反應速率變慢。這是因為不管是否存在觸媒，反應系中反應物和生成物之間的能量差都不會改變的緣故。另一方面，若表面的氧原子過分的不安定，則在第一階段中，氧原子的生成