

科學圖書大庫

異相催化反應

——原理及應用——

譯者 陳松興

徐氏基金會出版

科學圖書大庫

異相催化反應

——原理及應用——

譯者 陳松興

徐氏基金會出版

徐氏基金會科學圖書編譯委員會

科學圖書大庫

監修人 徐銘信 科學圖書編譯委員會主任委員
編輯人 林碧銓 科學圖書編譯委員會編譯委員

版權所有

不許翻印

中華民國六十六年元月三十日初版

異相催化反應 ——原理及應用——

基本定價 1.20

譯者 陳松興 國立清華大學化工研究所

一 本書如發現裝訂錯誤或缺頁情形時，敬請「刷掛」寄回調換。謝謝惠顧。

(63)局版臺業字第0116號

出版者 臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱53-2號 電話 7813686 號
發行者 臺北市徐氏基金會 郵政劃撥帳戶第 1 5 7 9 5 號
承印者 大興圖書印製有限公司 三重市三和路四段一五一號 電話 9719739

我們的工作目標

文明的進度，因素很多，而科學居其首。科學知識與技術的傳播，是提高工業生產、改善生活環境的主動力。在整個社會長期發展上，乃對人類未來世代的投資。從事科學研究與科學教育者，自應各就專長，竭智盡力，發揮偉大功能，共使科學飛躍進展，同將人類的生活，帶進更幸福、更完善之境界。

近三十年來，科學急遽發展之收穫，已超越以往多年累積之成果。昔之認為若幻想者，今多已成為事實。人類一再親履月球，是各種科學綜合建樹與科學家精誠合作的貢獻，誠令人無限興奮！時代日新又新，如何推動科學教育，有效造就科學人才，促進科學研究與發展，允為社會、國家的基本使命。培養人才，起自中學階段，此時學生對基礎科學，如物理、數學、生物、化學，已有接觸。及至大專院校專科教育開始後，則有賴於師資與圖書的指導啟發，始能為蔚為大器。而從事科學研究與科學教育的學者，志在貢獻研究成果與啟導後學，旨趣崇高，彌足欽佩！

本基金會係由徐銘信氏捐資創辦；旨在協助國家發展科學知識與技術，促進民生樂利，民國四十五年四月成立於美國紐約。初由旅美學人胡適博士、程其保博士等，甄選國內大學理工科優秀畢業生出國深造，前後達四十人，惜學成返國服務者十不得一。另曾贈送國內數所大學儀器設備，輔助教學，尚有微效；然審情度理，仍嫌未能普及，遂再邀請國內外權威學者，設置科學圖書編譯委員會，主持「科學圖書大庫」編譯事宜。以主任委員徐銘信氏為監修人，編譯委員林碧鏗氏為編輯人，各編譯委員擔任分組審查及校閱工作。「科學圖書大庫」首期擬定二千種，凡四億言。門分類別，細大不捐；分為叢書，合則大庫。為欲達成此一目標，除編譯委員外，本會另聘從事

翻譯之學者五百餘位，於英、德、法、日文出版物中精選最近出版之基本或實用科技名著，譯成中文，供給各級學校在校學生及社會大眾閱讀，內容嚴求深入淺出，圖文並茂。幸賴各學科之專家學者，於公私兩忙中，慨然撥冗贊助，譯著圖書，感人至深。其旅居國外者，亦有感於爲國人譯著，助益青年求知，遠勝於短期返國講學，遂不計稿酬多寡，費時又多，迢迢乎千萬里，書稿郵航交遞，其報國熱忱，思源固本，至足欽仰！

今科學圖書大庫已出版一千餘種，都二億八千餘萬言；尚在排印中者，約數百種，本會自當依照原訂目標，廣續進行，以達成科學報國之宏願。

本會出版之書籍，除質量並重外，並致力於時效之爭取，舉凡國外科學名著，初版發行半年之內，本會即擬參酌國內需要，選擇一部份譯成中文本發行，惟欲實現此目標，端賴各方面之大力贊助，始克有濟。

茲特掬誠呼籲：

自由中國大專院校之教授，研究機構之專家、學者，與從事工業建設之工程師；

旅居海外從事教育與研究之學人、留學生；

大專院校及研究機構退休之教授、專家、學者

主動地精選最新、最佳外文科學名著，或個別參與譯校，或就多年研究成果，分科撰著成書，公之於世。本基金會自當運用基金，並藉優良出版系統，善任傳播科學種子之媒介。尚祈各界專家學人，共襄盛舉是禱！

徐氏基金會 敬啓

中華民國六十四年九月

譯者序

催化反應早已成為化學工業中重要的一環。舉凡石油化學工業，農藥化學工業，甚至環境污染都莫不與此息息相關。譯者有鑒於此，故不揣淺陋，編譯此書，希望國人能對此一學科有明晰的概念，以作將來進修應用的根本。

本書原著有一處排版錯誤，譯者已予更正，另外有些地方原著者祇是輕描淡寫的帶過，爲了能讓讀者充分的瞭解，對於一些意義不明的地方譯者都曾加註於後。另外對於一些專有名詞或不常見的字彙，譯者翻譯過後亦都附加原文於後，期能使讀者一目瞭然。

譯文雖曾校訂再三，但由於譯者才疏學淺，誤漏之處自屬難免，尚祈讀者雅納並不吝指教是幸！

譯者

序 言

要了解催化現象，須先對古典化學的三大部份有深刻的認識才行。催化劑最常用的是無機物，所以對其製備需要無機化學方面的知識。被催化的反應通常是有機反應，因此，了解有機分子的反應性對本課題亦有助益。至於反應本身，却需要藉助物理化學方面的技術來予研究。再說，大規模的催化反應還需要化工原理的應用，以及對物質特性作深入的觀察才行。所以對學生來講，研究催化反應是一項專門而有價值的訓練，因它闡明了科學和技術問題的基本一致性。

本書的目的是希望對英國大學和工業學校的優等學生介紹一下異相的催化反應和其較重要的工業用途。全書分成兩大部份：前面四章敘述一些基本原理，而接下去較短的七章則討論一些實際的應用。我特別注意到工業中所用催化劑的物理形態和催化劑反應器的類型。這些資料在一般的化學教科書內不易找到。同時我也簡短地介紹了一下催化劑如何使用在環境污染的控制上，這種應用，正在快速的成長中。

我嘗試著消除催化反應所常困擾學生們思考的神秘氣氛。我也盡力去解釋催化反應為何必須視為一個基本的化學現象，和其在確立的化學原理中如何進行。在界面上進行的化學現象絕非次要，甚至比均相中進行的化學現象還更令人感到興趣。事實上我曾想過用「二度空間的化學」來作本書的書名，因為這正是催化反應的最好寫照。但我沒有這樣作，怕的是失去我寫本書的主要目的：和儘可能多的人分享我在研究這門有用且有趣的化學中所得到的快樂。

我要感謝 Hull University 的 Dr. P. B. Wells，他讀了前四章並給了我許多有益的意見。感謝 Catholic University Nijmegen 的 J. W. E. Coenen 教授，他提供我有關脂肪硬化方面的技術資料。感謝我的秘書 Gill Lewis 女士，她幫我打了一份完美無缺的原稿。最後還得感謝我的內人不時予我以支持。

G.C. BOND

徐氏基金會

科學圖書大庫

引介世界科技新知
協助國家科學發展

2.40

發行編號 1084

目 錄

序 言

譯者序

第一章 催化反應的基本原理..... 1

1.工業上有用的化學反應所必須具備的條件。2.化學熱力學。3.化學動力學。4.催化劑的定義。5.催化反應之定義所含蘊的意義。6.催化系統的分類。

第二章 異相催化反應之化學敘述..... 2

1.固態催化劑的分類。2.固體表面之分子吸附。3.分子被吸附於金屬上所呈之狀態。4.吸附過程的位能曲線。5.金屬表面化學吸附之化學敘述。6.於金屬上的化學吸附和催化反應：定量的敘述。7.半導體氧化物之吸附和催化反應。8.碳化合物之選擇性氧化。9.被硅酸鋁催化之反應。

第三章 由定量的觀點來看吸附和催化反應..... 34

1.吸附等溫綫。2.催化反應之動力學：反應級數。3.催化過程的動力學：溫度效應。4.擴散限制。

第四章 異相催化劑：製備、結構和用途..... 45

1.基礎研究所用的催化劑。2.工業用的催化劑：一般的考慮。3.催化反應器和催化劑之物理形態。4.催化劑的組成及結構。5.多孔物質之特性。6.被支撐之金屬催化劑。7.液體介質中所使用的無支撐金屬。

第五章 食品工業之催化反應：碳—碳間多重鍵之氫化反應和人造奶油的製造..... 57

1.烯類之氫化和異構化。2.具多重鍵之不飽和烴類的氫化反應。3.脂肪硬化的目的。4.食用油氫化的理論與實際。

第六章 稀珍化學品工業之催化反應	68
1.引言。2.催化性氫化反應及其相關的反應。3.在三相系統中的擴散限制。	
第七章 石油工業中的催化劑：礦物油的裂解與石油的重組	72
1.工業的目的。2.催化裂解。3.催化重組。	
第八章 石油化學工業裏的催化反應	76
1.工業的目的。2.烯類的製造。3.乙烯的反應。4.丙烯的反應。5.丁烯的反應。6.芳香烴類的反應。	
第九章 烴類的蒸氣重組—合成氣體之製造及用途	84
1.引言。2.烴類的蒸氣重組。3.合成氣體之用途。	
第十章 重無機化學品工業中的催化反應	89
1.引言。2.氨之合成。3.氨之氧化。4.二氧化硫的氧化。	
第十一章 空氣污染控制中的催化反應	93
1.催化反應在空氣污染的控制中所扮演的角色。2.工業氣味的減少。	
3. NO_x 之減低。4.馬達車輛所放廢氣的控制。	
參考書目	100
中英名詞對照索引	105

第一章 催化反應的基本原理

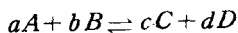
1-1 工業上有用的化學反應所必須具備的條件

在研究化學反應系統時，有兩點考慮很重要：第一是這個反應會進行嗎？如果會，那會進行到甚麼程度？所有的反應都不可能絕對完全：反應終止時系的平衡位置（equilibrium position）何在？這類問題的解答是屬於熱力學的範圍。第二個考慮是這個反應進行得有多快？要達到平衡須多久？解答這類的問題就屬於化學動力學的範圍。在設計一個化學程序時，兩種考慮都須兼顧。系的熱力學可決定在已予的條件下最大可能的產量若干？不管速率有多快，如果產量低或是說平衡常數小，這個程序就不被採用。相反的，如果平衡常數大，產物的量可獲極高，可是要達到平衡却很慢的話，這個程序一樣沒有價值。在所有的個案中，經濟因素的考慮必須兼顧到相當的產量和速率才行。

化學熱力學是一門相當成熟的科學。很多化學系統都有現成的熱力學資料可用，由這些資料可估計出平衡位置與溫度、壓力、濃度或其他變數之間的關係。即使是缺乏正確的資料，集合起一些熱力學的知識也一樣可技巧地推測出可能的答案。這就是所謂的「化學直覺」（chemical intuition），而且這種近似的估計事實上是非常有用的。下面我們提綱挈領地談些有關的熱力學原理。如果需要更多的資料，請參考 E. B. Smith 所著之“Basic chemical thermodynamics（OCS 8）”。

1-2 化學熱力學

讓我們考慮反應系：



當正反應速率與逆反應速率相同時的狀態叫做「平衡狀態」。因此如果反應物和生成物都是中等壓力以下的氣體時，我們可寫成下式：

$$r_f = k_f P_A^a P_B^b = r_r = k_r P_C^c P_D^d$$

2 異相催化反應

式中 r_f , k_f ; r_r , k_r 分別為正反應和逆反應之速率與速率常數。因此

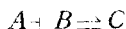
$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = K_P$$

式中 K_P 即為平衡常數。上述的關係常被稱為「平衡定律」(Equilibrium Law) 或質量作用定律 (Law of Mass Action)。其指出任一可逆反應的化學系統，在某溫度下恰有一平衡常數值存在，此值僅與反應物和生成物之熱力學性質有關。在一個常壓系內我們所最常碰到的一個很重要的函數就是 Gibbs 自由能。一個反應所伴隨的 G 的改變值是正或負能決定此反應是否可行；如果一個反應要能自然發生， ΔG 必須為負值才可。 $-\Delta G$ 之大小決定此反應能進行多遠： G 改變之負值愈大， K_P 值將愈大。此兩值間之關係可由「反應等溫線 (reaction isotherm)」予以定量之表出：

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K_P$$

式中之上標符號表示這是標準自由能變化。就是說由單位壓力下的反應物變成單位壓力下之生成物所伴隨的變化。

探討產物之平衡量如何隨反應物之一的初壓而變是頗富趣味。圖 1.1 顯示在簡單的平衡下：



A 和 C 之終壓如何隨 A 壓力之增加而改變。取適當的單位使 B 之初壓和平衡常數皆為 1。所牽涉的計算都很直接；學生們不妨自己試試看圖形如何隨假設的 K 值而變。在接下的討論和其他的文章中，我們將會碰到類似形狀的曲綫。

將「反應等溫綫」對溫度微分，可得反應等容綫 (reaction isochore)

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

式中 ΔH° 為常壓標準焓（或熱含量）變化。此可由 K_P 對溫度的關係而輕易可得。另有一個很重要的熱力學性質是熵，記為 S 。在一等溫過程中自由能和焓之變化關係可表如：

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

若想對化學系統之熱力學有更深的認識，就請參考 Smith (1973) 或標準的物理化學教科書。

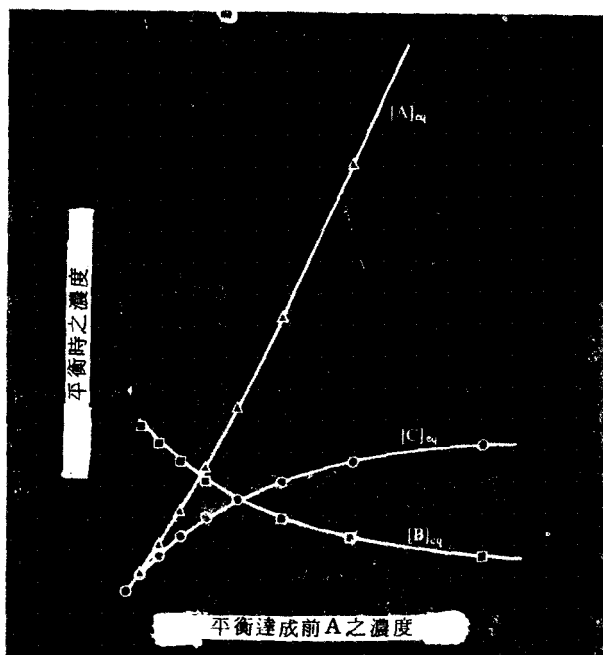


圖 1.1 化學等溫綫：K=1 時平衡濃度對 A 之初濃度的變化關係。在實際的應用上，氣體的濃度都由其分壓測得

1-3 化學動力學

很不幸地，熱力學的量對預測化學變化的速率都沒有甚麼用處。熱力學所處理的僅僅是初態和終態間之能量差而已；而反應的速率是由反應物轉變至生成物的過程中所必須超越的能量障礙來決定。且此障礙的高度是由反應的機構所決定。我們必須注意到別把上述方程式中的 a, b, c, d 與實驗決定的反應級數（reaction order）扯為一談。許多反應中，在反應物和生成物之間介總有一系列複雜的基本反應；這其中常有一個步驟比其他慢，因此會使速率受到限制。反應物之壓力對此過程速率的影響如下：

$$r = k P_A^m P_B^n$$

式中 m, n 分別為反應中 A 和 B 之級數，而 k 為速率常數。當反應物均在單位壓力下時， k 之值即等於速率，但 k 之單位依 $m+n$ 而變。這點在 M. J. Pilling 氏之 Reaction kinetics (OCS 22) 和所有的物化教科書中都會有更深的探討。

4 異相催化反應

就大部份的化學反應言，速率常數 k 依 Arrhenius 方程式隨絕對溫度 T 而改變：

$$k = A \exp(-E/RT)$$

式中 A 即所謂的「前指數因數」(pre-exponential factor)， E 為「活化能」(activation energy)，而 R 為「氣體常數」。活化能是反應物變成生成物時所必須超越的能量障礙的最低值。在一簡單的均相氣態反應中，指數項 (譯者註：即 $\exp(-E/RT)$) 與動能之波茲曼分佈 (Boltzmann distribution) 有關，其所代表的是動能超過 E 的分子佔全部分子的比率。由碰撞理論可知速率常數應為

$$k = Z_{AB} \exp(-E/RT)$$

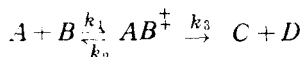
式中 Z_{AB} 是不同分子間的碰撞頻率；但即使是在最簡單的雙分子反應中，由此式算得的速率通常都大於 (偶而會小於) 觀察所得的，因此我們想到除了能量的需求外，應該還有一個立體因素 (steric factor) 需要考慮。這個實驗得來的立體因素 P 的介入可推導出

$$k = PZ_{AB} \exp(-E/RT)$$

但這在大多數的反應速率中並沒有多大的幫助。特別是對吸附在界面上的分子間反應，碰撞理論很難能予有意義的應用。

較為有用的倒是「過渡狀態理論」(transition-state theory) 或「絕對反應速率理論」(theory of absolute reaction rates) (參閱 Pilling 1974)。這理論的重心是放在能量障礙頂端的反應物狀態：這就是所謂的「過渡狀態」或「活化複體」，而且如果我們視其與反應物達成平衡的話，就可以利用熱力學的技巧來予以處理。下面就是這個理論的一個概述：

考慮雙分子反應



式中 $AB^\ddagger$ 表過渡狀態，並假設其分解成產物的速率慢至不影響其與反應物之間的平衡。因此我們可寫成

$$\frac{k_1}{k_2} = K_P^\ddagger = \frac{P_{AB^\ddagger}}{P_A P_B} \quad \text{或} \quad P_{AB^\ddagger} = K_P^\ddagger P_A P_B$$

而正向反應之速率得如

$$r_f = k_3 P_{AB^\ddagger}$$

當振動模式 (vibrational mode) 改成移動模式 (translational mode) 時，複體可消去，蓋移動模式是不可逆之振動。因此分解之頻率 ν 為

$$\nu = \epsilon/h$$

式中 h 為蒲朗克常數 (Planck's constant), ϵ 是平均振動能。如果這是溫度 T 下完全激動的模式, 則

$$\epsilon = k_B T \quad \text{且} \quad \nu = k_B T/h$$

因此

$$r_f = k P_A P_B \\ = K_P^\ddagger P_A P_B \quad k_B T/h$$

而

$$k = K_P^\ddagger k_B T/h$$

$k_B T/h$ 的單位與頻率相同, 在 $300^\circ K$ 其值為 $6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 。

前述的熱力學關係, 現在就可用於平衡常數 $K_P^\ddagger$, 和一些類似定義的熱力學量上。活化自由能為

$$-\Delta G^\ddagger = RT \ln K_P^\ddagger$$

且

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

式中 $\Delta H^\ddagger$ 和 $\Delta S^\ddagger$ 分為活化標準焓和熵。因此

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \\ = \frac{k_B T}{h} \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT)$$

將此與 Arrhenius 方程式比較我們知 $-\Delta H^\ddagger$ 取代活化能 E , 且

$$A = \frac{k_B T}{h} \exp(\Delta S^\ddagger/R)$$

事實上, 如果反應中分子數不改變則 E 等於 $-\Delta H^\ddagger$ 。隨後我們用到此式的機會很多: 有興趣的讀者可參閱 Pilling 氏之反應動力學 (OCS 22) 或書目中所列的一些書, 以對此理論作更深入的探討。

1-4 催化劑的定義

為了能以正確的觀點來討論催化劑, 所以上面我們簡略地介紹了化學系統的熱力學和化學反應動力學。現在讓我們開始進入正題。我們早已知道許多化學反應的速率會受到系中「外加物質」的影響。這裏所謂的「外加物質」是指不在「反應計量方程式 (stoichiometric equation for reaction)」中出現的物質。這種東西就叫做「催化劑」, 其正確定義如下: 可使化學反應加速達成平衡, 而本身不參加反應的物質。催化劑作用的現象叫做「催化反應」(catalysis), 1836 年 Berzelius 用各種催化劑來描述其對反應速率所產生的不同結果, 因而將催化劑帶入科學的領域中。引用的例子有: 澱粉

受酸性催化而水解成葡萄糖，金屬離子對過氧化氫 (hydrogen peroxide) 分解的影響，和鉑 (platinum) 在氫氣與氧氣反應中的作用。其中最後一項是早先由 Michael Faraday 研究過而提出的。催化反應 (catalysis) 這個字是由兩個希臘字併合而成。字首 “cata-” 表示「由大至小」(down)，動詞 “lysein” 表示「分裂或破碎」(split or break)。這個字和 “analysis” 的關係十分密切。“analysis” 的意思是「分解以便估測一物質或混合物的組成」。Berzelius 可能是用 “catalysis” 來表示將阻撓分子反應的力量分解掉，而使反應易於進行。“catalysis” 這個字在古希臘也用來表示社會或道德規範的衰敗，舉例來說，現在我們所講的騷亂 (riot) 那個時候就叫做 “catalysis”。現在新聞界也喜歡用 “catalysis” 這個字眼，但所表示的意思「聚集」(Bring together)，却已與原意差去千里了。關於此點中文將 catalyst 翻為「觸媒」表示「婚姻的經紀人」或許更能反映出外行人對催化反應的觀念罷！

在催化反應的定義中我們提過催化劑對一反學反應最主要的效用是增加其速率，換句話說就是增加其速率常數。這種效用的原因可由碰撞理論或過渡狀態理論來分析說明。

由碰撞理論，速率常數 k 可表為

$$k = PZ \exp(-E/RT)$$

為了簡單起見，讓我們考慮一單分子的催化反應，並假設其中反應物的吸附是所有步驟中最慢的一個；因此問題中的碰撞數就是每單位時間內反應物分子與催化劑間的碰撞數。現在後者的濃度十分小，因此有效碰撞數將小於（約 10^{12} 因次）反應物分子自身間的碰撞數。此反應物分子間的碰撞對非催化反應言是有效，但對催化反應則為無效。因此如果催化反應要能與非催化反應競爭，其指數項 (exponential term) 須大於後者 10^{12} 倍，換句話說就是活化能約小 65 kJ mole^{-1} 。立體因素 (steric effect) 或許也有一些幫助，但其影響不可能超過 10^2 或 10^3 因次。所以催化劑的作用主要的結論還是「活化能的減低」。我們知道活化能差 65 kJ mole^{-1} 僅能使催化反應和非催化反應的速率相等。通常這種反應不叫催化反應。我們所常稱的催化反應，其活化能至少降低 100 kJ mole^{-1} 以上。

由過渡狀態理論，我們已知

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger / RT)$$

因此催化劑的效用定是降低反應的活化自由能 (free energy of activation)

活化自由能是活化熵和活化焓 (entropy and enthalpy of activation) 的組合 (譯者註：由熱力學知 $G = H - TS$)。現在，催化反應中的活化熵一定小於相對的非催化反應之活化熵，此因處於過渡狀態的物質被卡在催化劑表面不能移動，而造成了「移動自用」 (translational freedom) 之損失。因此必定有相對的活化焓 (譯者註：即活化能) 的減少來彌補這活化熵的減少，甚至超彌補 (overcompensate) 以使催化反應佔優勢。由此可知，不管依據何種理論，催化反應的活化能都應低於非催化反應。曾有很多實驗證明事實亦是如此：表 1.1 列舉了一些催化反應和非催化反應之活化能以資比較。

表 1.1 催化反應和非催化反應之活化能 (kJ mole^{-1})

反 應	E (非催化)	E (催化)	催 化 劑
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	184	—	—
	—	105	Au
	—	59	Pt
$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	245	—	—
	—	121	Au
	—	134	Pt
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 之熱解	224	—	—
	—	144	I_2 蒸氣

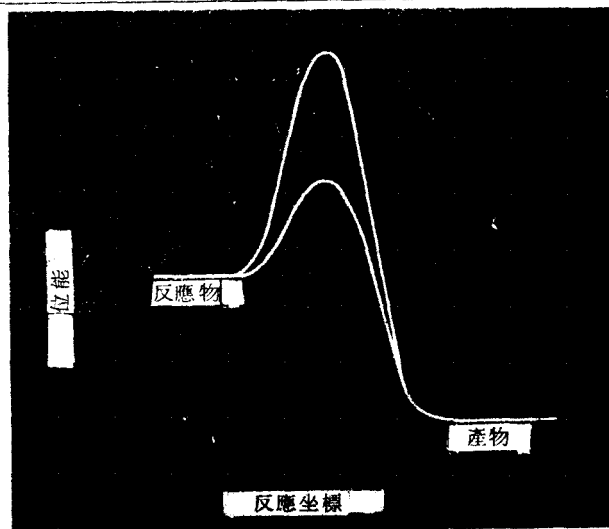


圖 1.2 放熱反應之位能曲線圖，圖中顯示催化反應之活化能較低。