



34

接觸反應



增訂化學工業大全

(34)

接 觸 反 應

田中芳雄原著
小林良之助
張定釗原譯
呂克明補譯修訂

商務印書館出版

(364022H·1)

增訂化學工業大全

(34)

接 觸 反 應

★版權所有★

原主編者	周	昌	壽
增訂主編者	鄒	尙	熊
原 著 者	田中芳雄	小林良之助	
原 譯 者	張	定	劍
補譯修訂者	呂	克	明
出 版 者	商	務	印 書 館
	上海河南中路二一〇號		
	三聯中環商務印書館聯合總經		
發 行 者	中國圖書發行公司		
	北京琉璃廠四十六號		
印 刷 者	商務印書館印刷廠		

1952年2月第1版

定價¥19,000

(滬)1-5,000

增訂版附言

本書總輯原名“最新化學工業大全”，是我館於1935年冬，根據日本新光社1933年版“最新化學工業大系”全書，約國內專家譯出，在一年半內陸續出版的。全書共十五冊，凡五十八篇，約六百萬字，包括化學工業應有的各部門，材料豐富，論述精審，在當時是一部介紹化工新技術的較大出版物，成為國內化學工業界的重要參考書。全書出齊以後，初版不久售完，其後曾重印四次，銷行很廣。但本書自從出版迄今，已歷十五六年，這一期間，化工方面不絕有新的發明和進步，所以必須加以增訂。查日文原書曾於1938年改訂一次，復於1943至44年間澈底修訂，加入了不少新材料。全書除第六、第十、第十五三冊，未見修訂外，其餘十二冊，都用“三訂增補版”的名稱發行。這“三訂增補版”自從出書以來，也有了六七年之久，未及將第二次世界大戰期間以及戰後的新材料列入，在今天看來，仍不能稱為最新，然供作我國工業家及化工技術人員參考，實際上有其相當的價值。茲因我館舊譯本早已全部售缺，國內還有不少讀者需求這書，為配合國家經濟建設高潮的來到，實有再出增訂版的必要。故自本年初起，即根據日文原書“三訂增補版”各冊及1938年改訂版第六、第十、第十五三冊，重行補譯修訂，稱為“增訂化學工業大全”；並為便利讀者購買起見，特將全書所含各篇，按照化學工業一般分類方法，另作適宜的配合，分成三十四冊，各冊均以主要內容的篇名為書名，陸續出版，以便選購。全書計畫編訂，由鄒尙熊先生主持，補譯校修，由張聲、呂克明兩先生擔任，閱稿整理，由舒重則先生負責。

商務印書館 1951年12月

目 次

第一章 緒論	1
第二章 接觸反應之意義	4
第一節 總說	4
第二節 觸媒與反應物質	6
第三節 活性化能	8
第四節 接觸反應與化學平衡	12
第五節 反應速度與觸媒濃度	15
第三章 均勻系接觸反應(概論)	18
第一節 均勻氣體接觸反應	18
1. 由於中間作用之接觸反應	18
2. 由於局部的活性化作用之接觸反應	20
3. 由於活性化能之傳遞之接觸反應	22
第二節 鏈狀接觸反應	24
1. 總論	24
2. 微量物質之接觸作用	25
3. 由於中間作用之接觸反應	27
4. 由於共鳴作用之接觸反應	30
5. 由於環之新生及鏈之延長之接觸反應	31
6. 負接觸反應	37
7. 由於鏈之中斷之負接觸反應	39
8. 阻爆劑	39
第三節 溶液內之接觸反應	43
1. 溶媒與觸媒	43
2. 離子接觸反應	46

3. 雙層作用說.....	47
4. 布廉斯特德氏說.....	47
第四章 不均勻系接觸反應.....	57
第一節 吸附理論.....	57
1. 總說.....	57
2. 液體境界面之吸附.....	61
3. 吸附等溫式.....	66
4. 特性吸附及接觸反應.....	74
5. 活性金屬之吸附氫.....	79
6. 特性吸附理論.....	83
7. 固體之吸附液體.....	91
第二節 觸媒表面.....	94
1. 固體表面之不均勻性.....	94
2. 活性中心.....	98
3. 加氫用之觸媒元素.....	102
第三節 不均勻系接觸反應之速度.....	109
1. 溫度之影響.....	109
2. 不均勻系接觸反應速度.....	113
3. 選擇的接觸反應.....	121
4. 鏈狀接觸反應.....	126
第五章 觸媒之製法.....	129
第一節 總說.....	129
第二節 金屬之觸媒.....	129
1. 第8族金屬(鉑族)之觸媒.....	129
2. 鎳觸媒.....	133
3. 鈷觸媒.....	135
4. 鐵觸媒.....	136
5. 第零族元素(氫族)之觸媒.....	138
6. 第一族元素之觸媒.....	138
(1) 鹼金屬觸媒.....	138
(2) 銅觸媒.....	139

(3) 銀觸媒及金觸媒	141
7. 第二族元素之觸媒	142
(1) 鹼土族金屬觸媒	142
(2) 鈹、鎂、鈣、鎳及汞之觸媒	142
8. 第三族元素之觸媒	144
(1) 硼、鋁及銻之觸媒	144
(2) 稀土族之觸媒	145
9. 第四族元素之觸媒	146
10. 第五族元素之觸媒	148
(1) 氮、磷、砷、銻、鉍之觸媒	148
(2) 釩觸媒	148
11. 第六族元素之觸媒	149
(1) 氧、硫、碲等之觸媒	149
(2) 鉻、鉬、鎢、鈾之觸媒	149
12. 第七族元素之觸媒	150
(1) 錳觸媒	150
(2) 氯、溴、碘之觸媒	150
第六章 助觸媒	151
1. 助觸媒之意義	151
2. 助觸媒之作用機構	151
3. 工業上助觸媒之應用及助觸媒之二三特異作用	152
第七章 觸媒毒素	154
1. 觸媒作用之減衰	154
2. 觸媒毒素之作用	154
3. 工業上之觸媒毒素	156
第八章 接觸氧化反應之應用	157
第一節 無機化合物之接觸氧化	157
1. 硫酸之製造	157
2. 氮之氧化	163
3. 利用水使碳氧化	169
4. 元素之氧化	171
5. 鹽酸之氧化	172

第二節 有機化合物之接觸氧化	173
1. 氧化之防止	173
2. 甲烷之氧化爲甲醛	178
3. 乙烯之氧化爲甲醛	179
4. 甲醇氧化爲甲醛	179
5. 甲烷之氧化	181
6. 乙炔氧化爲醋酸	183
7. 芳香族化合物之氧化	184
8. 烷屬烴氧化爲脂肪酸	185
9. 表面燃燒	186
第九章 氨之合成	188
1. 空中氮固定工業	188
2. 合成氨之綱要	188
3. 氮平衡	189
4. 溫度對於合成氨之影響	191
5. 壓力之影響	193
6. 氨合成工業所用之觸媒	194
7. 氨之精製	197
8. 合成氨之工業方法	199
第十章 氰化鹼類之接觸製造法	201
1. 總說	201
2. 氰化鈉之接觸製造法	201
第十一章 氮化石灰之製造與接觸作用	203
1. 製造氮化石灰時之觸媒	203
2. 氮化石灰之工業製造法	203
第十二章 脂肪油之氫化	205
1. 總說	205
2. 脂肪油之氫化反應	206
3. 脂肪油氫化用之觸媒	208
4. 硬化油工業用氫之精製	211
5. 脂肪油之精製	211
6. 氫化法(硬化油之製造)	212

第十三章 油脂工業上接觸反應之應用	215
1. 油脂之水解作用(脂肪酸及甘油之製造)	215
2. 脂肪油之氫化	216
3. 熟煉油及乾油膠之製造及其應用	216
4. 其他應用接觸作用之油脂工業	217
第十四章 芳香族化合物氫化及還原工業	218
1. 總說	218
2. 苯之氫化	218
3. 萘之氫化(四氫萘及十氫萘之製造)	220
4. 硝基苯之接觸的還原	221
5. 酚類之氫化	222
6. 其他芳香族衍生物之氫化	224
第十五章 應用接觸作用以抑制氫之爆炸	225
1. 總說	225
2. 理論火焰傳播溫度及燃燒理論	225
3. 抑制氫燃燒之理論	226
4. 氫燃燒抑制劑之效果	227
5. 氫燃燒抑制劑之性質	228
6. 應用上之效果	232
第十六章 接觸作用對於液體燃料之應用	233
1. 總說	233
2. 煤類之液化(氫化)	234
3. 石油及頁岩油之氫化與接觸反應之其他應用	236
4. 由一氧化碳及氫之接觸作用以合成甲醇	238
5. 由一氧化碳及氫之接觸作用以合成高級醇類	242
6. 由一氧化碳及氫以合成 Synthol	243
7. 由一氧化碳及氫以合成汽油	244
8. 由甲烷或天然煤氣以合成液體燃料及甲醇	247
9. 由乙炔以合成液體燃料	249
10. 應用接觸作用使汽油得阻爆性	250
第十七章 橡膠工業中接觸作用之應用	254
1. 應用觸媒以促進硫化	254

2. 防止陳化劑之應用.....	254
第十八章 接觸酯化及脫水化反應之應用.....	256
1. 總說.....	256
2. 乙酸乙酯及其他類似酯之接觸製造.....	256
3. 醋酸纖維素.....	257
4. 醚.....	257
第十九章 澱粉之水解作用(澱粉糖之製造).....	258
第二十章 酵素之工業的應用.....	259
1. 酵素之意義.....	259
2. 酵素之化學組成.....	259
3. 酵素之通性.....	259
4. 酵素之作用.....	260
5. 發酵工業.....	260
6. 利用發酵法製造有機酸.....	261
7. 鈣之製造.....	262
8. 利用解脂酵素使油脂水解(脂肪酸及甘油之製造).....	262

接觸反應

第一章 緒論

接觸反應 (catalysis 或 catalytic reaction, 亦譯觸媒反應或催化反應), 爲 1835 年柏稷利烏 (Berzelius) 氏所首創之名詞, 但其事實則前已知之, 且已應用。例如發酵爲接觸反應之一, 古已知之, 且已應用於酒及醋之釀造。此外在各種工業上接觸反應亦有應用。

至十九世紀初葉, 克來曼 (Clément)、德索爾姆 (Désormes)、德斐 (Davy) 氏等研究硫酸製造之機構 (mechanism), 發見氧化氮爲亞硫酸氣體氧化時之媒介。是即說明吾人今日命名爲觸媒 (catalyst, 亦譯接觸劑或催化劑) 者之作用也。

德斐氏尙研究多數深有趣味之化學變化。例如在加熱之鉑線或鉑海綿上, 令氫與氧, 揮發性烴與氧, 或酒精等與氧之混合物通過之, 則各二者即相化合。此發見實爲今日不均勻觸媒即固體表面觸媒之最初科學研究也。此外德斐氏等又發見硫化氫, 其他氣態硫化物或氮等, 對於鉑呈有毒作用, 爲今日研究觸媒毒素 (catalytic poison) 之先驅。至 1834 年法拉第 (Faraday) 氏創論, 謂上述之特殊作用 (觸媒作用), 乃基於互相反應之物質與第三者 (觸媒) 間之吸附作用 (adsorption) 或化合作用。1835 年柏稷利烏氏遂稱此第三者爲觸媒, 謂其接觸力 (或催化力, catalytic force) 能促進反應物質間之化學反應。法拉第及柏稷利烏二氏之學說, 在今日猶爲學界所贊同。

十九世紀中關於接觸作用之思想甚為混亂。至現代雖更有各種新學說發表，但其輪廓皆以法柏二氏之所論為基礎。

柏稷利烏又謂，麥芽萃液對於澱粉之作用，與利用酸之澱粉水解作用極相類似。

關於接觸反應及觸媒之理論的研究，輒近甚為發達，但不明之處尚多。然在化學工業上，接觸反應之應用已極廣汎，而效果甚著。

如前所述，接觸反應在其理論的研究創始之前，久已應用於實際方面。發酵工業中，其利用酵素之直接作用或利用酵母之間接作用，自古已應用於各種酒、醋或飴類之製造。至近代則如丙酮 (acetone) 發酵、甘油 (glycerine) 發酵及甲烷 (methane) 發酵等，微生物之作用且應用於飲食物以外之工業。微生物之作用基於其體內酵素之接觸作用，自不待言。

在法柏二氏十九世紀初葉之接觸反應理論以前，已有硫酸之製造。燃燒硫及硝石之混合物而製硫酸之法，在煉金術 (alchemy) 時代已為人所知，1740 年雷柏克 (Roebuck) 氏等發明製造硫酸之鉛室法，用少量之氧化氮使多量之亞硫酸氣體氧化而製造硫酸；且發見使硫酸作用於酒精，即可生成醚 (ether)。是即人類知其理論之前，已知多數事實，且在工業上已有長久之利用也。

十九世紀中除法拉第及柏稷利烏二氏外，接觸作用之理論甚為混亂而無進步可言，但在工業上則接觸反應之應用有長足之進步。即至二十世紀，接觸反應之應用亦常先於理論，而理論僅能追隨應用所示之事實之後，加之以適當之說明而已。

通空氣及亞硫酸氣體之混合物於鉑上而製造硫酸之接觸式硫酸製造法，在 1831 年已有其專利權 (patent) 之請求；1839 年已發見用相同之方法，使氮氧化而成硝酸之接觸法。1860 ~ 1870 年間，威爾頓

(Weldon)法、帝根 (Decon)法或威爾頓-普來希尼 (Weldon-Préchiney)法等之接觸式製氯法，在工業上有大規模之發展。現今普通所行利用含水氧化鐵之接觸式煤氣精製法，在當時亦已有採用。

加熱之銅上，通甲醇蒸汽及空氣之混合物而製乙醛；加熱之碳酸鈣上，通醋酸蒸汽而製丙酮；脂肪之高壓水解工業中，利用金屬氧化物為觸媒；製造熟煉油 (boiled oil) 時，利用金屬化合物為乾燥劑；煤塔 (coal tar) 染料之合成，利用氯化鋁、鈉、氫氧化鈉、酸類、鹽類等為各種反應之觸媒，此等事實雖尚缺乏接觸反應理論之指導，然在工業上已嘗試而獲顯著效果之例也。他如利用觸媒以行脂肪油之加氫 (hydrogenation，即氫化) 而製硬化油，利用乙炔以合成醋酸之接觸式工業，或關於煤之液化之柏吉斯 (Bergius)法，以及石油之氫化法等，亦皆為其例。

如此之例其數極多。但亦有少數工業，由於應用接觸作用之精密學術研究結果，始有其工業上之成功；其最主要者為氨及甲醇之合成工業。

利用接觸作用之化學反應，其工業上之完成，藉觸媒之力始為可能。觸媒之利用，可減輕壓力，降低溫度，縮短時間，減少使用藥品之量，使操作簡易化，改良出品之品質，增加收穫量。此等事項皆為使其反應進入工業化之必需條件也。

將來對於觸媒及接觸反應之理論的研究，當仍如往昔，以既設工業上之事實、實驗上之觀察及近代物理化學之知識為基礎，繼續發達；同時更應用其理論的研究結果，以期向各新方面有迅速而豐富之發展。

第二章 接觸反應之意義

第一節 總說

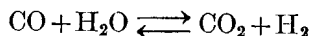
1835 年柏稷利烏於瑞典科學會 (Swedish Academy of Science) 年報中，關於米卻利希 (Mitscherlich) 氏由酒精製醚時，研究硫酸之作用，有如次之評論：「1800 年以前，吾人皆以爲熱，有時甚至光，乃直接參加物質之結合作用者。但自電之發見以來，此種思想完全不能成立，蓋吾人已明知化學親和力與電親和力完全相同，且熱與光除促進或減衰此親和力外，毫無作用。」柏氏之所謂熱及光之作用，實暗示觸媒之作用。即「米卻利希氏已證明酒精之成醚，並非由於硫酸對於水之化學親和力。」柏氏又說明此概念如次：「單質及化合物中，不論其爲可溶性或不溶性，皆含有作用於他物質而與化學親和力完全不同之力。當其作用之時，單質及化合物有時分解而成其構成元素，但結果同一元素又結合而成最初之單質或化合物，故於反應之前後毫無變更。」

氏又云：「此種新力爲從來所未知者，但爲有機物及無機物所共有。余不以爲此力與物體之電化學的親和力全無關係；反之，余信此力爲電化學的親和力之一種新表現。但在此力與從來之化學親和力間之關係未判明以前，姑爲便利起見，以相異之名稱之。故余稱此力爲接觸力。又如物體以化學親和力而分解時稱爲分析 (analysis)，則物體以此力而分解時，可稱之爲接觸反應。」

接觸反應一語在柏氏以前，利巴維烏 (Libavius) 氏在「醫化學時代」(Iatrochemical era) 中已用之。但是時接觸反應之意義，乃代表煉金學者所謂「哲人之石」(philosopher's stone) 之作用，毫無現代所賦

與之意義。在柏氏對於接觸反應決定其意義以前，世人僅無意識的利用接觸力而已。例如，利用發酵以製造酒，為自古已有之方法。酒發酵而生成之醋為人類祖先所用最古之酸性溶劑。鹼化脂肪而製肥皂，亦為古代之事。使硫酸作用於酒精，即有醚之生成，在中世紀已為世人所知。

如上所述，利用柏稷利烏 (Berzelius) 氏所命名之接觸物質，即觸媒之存在而促進之接觸反應，其例甚多，但接觸反應雖在今日猶無準確之定義。僅奧斯特瓦 (Ostwald) 氏有「某種物質存在之時，如反應被促進，則其反應稱為接觸反應。」之定義而已。一般言之，此反應之促進或抑制，即反應速度之變化，可謂為實際上之定義。即決定觸媒之效力，須依 (1) 加等量之觸媒時，所生之促進或抑制作用之比較；(2) 發生一定之促進或抑制效果，所需之觸媒之多寡。但 (1) 及 (2) 時觸媒之效力，完全不同。又觸媒之效力亦依反應時之物理的條件而異。例如，



對於此水煤氣 (water gas) 反應，銅及氧化鐵均為觸媒，銅在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ ，較氧化鐵更為有效；但在 300°C 以上，則氧化鐵遠勝於銅。在 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ ，則反應以逆方向進行。

觸媒又在反應完畢後，不可不以同一狀態而殘留於反應系中。觸媒在實際使用上之利益，即在利用此性質，以其少量而使多量之反應物質變化。例如，利用含有 0.17 mg. 鉑之膠態鉑溶液 2.5 c.c.，氫可於常溫以 1.8 c.c./分鐘之速度燃燒。在氫 10 l. 燃燒之後，其速度亦不稍衰。又 0.000,000,000,000,1 N 之硫酸銅溶液，能顯著促進亞硫酸鈉水溶液之氧化速度。利用硫酸之由酒精製醚反應中，如採用最近實施之完全消除副反應之方法，則可以少量之硫酸使多量之酒精變化。但在實驗室及舊式工廠中，普通於醚化反應之外，發生副反應，故觸媒漸次減少其效力，卒至非換入新者不可。由此例可知，在工業化之接觸反應中，隨伴主

反應之副反應，不可不極力排除。後述之觸媒毒素，即在硫酸接觸法，氨之合成，氨之氧化而成硝酸及其他反應中，與觸媒反應而使其活性度成為零。但如除去此種副反應及毒素，則觸媒可用至甚長之時間。硫酸製造中之觸媒為其適例，是時鉑能保有其活性度至十年之久。且此鉑卒至不能再用之理由，非由於其活性度之降低，而係由於氣體通過之阻力之增大，即完全由於物理的條件之變化也。

如此，在不均勻接觸反應中，觸媒之物理的條件常有變化。此可證明觸媒之直接參與反應。又大致由於此物理的條件之變化，觸媒方能發揮其全能力。例如，氨之接觸氧化所用之鉑線及表面氧化所用之銀等，於反應完畢後，各為細粉狀之金屬鉑或金屬銀之沈澱所掩蔽。

吾人又假定，觸媒不能使化學平衡移動。即接觸反應與無觸媒之反應相同，皆為發生自由能 (free energy) 減少之反應。故觸媒之作用，於未達平衡狀態之反應系中，在使反應物質迅速達於平衡；但即無觸媒，反應物質亦可徐徐達於平衡。此特性對於觸媒研究之範圍，加以根本的限制。故探求一觸媒，使違背自由能之普遍關係之作用得以促進，乃徒勞而無益之事。例如，探求使多量之氧於常溫變為臭氧之觸媒，實為徒勞。蓋與氧共存時之臭氧之平衡濃度，於常溫極為微小故也。又由氮與氧而發生氧化氮時，在電弧等之高溫度可獲高濃度生成物，但欲利用觸媒而於低溫獲得之，則為不可能之事。

第二節 觸媒與反應物質

觸媒對於一個或一個以上之反應體或生成體，有化學的或物理的親和力。

上述之物理的親和力即指受觸媒之接觸作用之系中，吸附(adsorb)或凝結(condense) 其成分之一個或一個以上之性質，其範圍包含凡得

瓦爾 (van der Waal) 之誘引力及化學親和力。例如，鉑、鈀、鎳及銅等加氫及脫氫作用之觸媒，對於氫有吸附之特性者，可認為純粹化學的作用。但此時觸媒金屬面上所生成之吸附絡合物 (adsorption complex)，非真正之氫化物，實為連續於金屬主體之物質。

水合作用 (hydration) 或去水作用 (dehydration) 之觸媒，亦普通與水締合 (associate) 而生絡合物。氧化鋁或硫酸鋁為其適例。但吾人皆知，即在同一添加或除去水分之反應中，水解作用 (hydrolysis) 或酯化 (esterification) 反應時，則氫離子或氫氧離子成為觸媒。

氧化觸媒中可證明此種親和力之例甚多。例如，鉑為普遍的氧化觸媒，蓋因其有吸附氧之特性故也。氧化銅亦為活性 (active) 氧化觸媒，其作用之原動力在其易於還原而成銅，復由於氧化而再成氧化銅之特性。鉬能生成各種氧化物，由其高級氧化物轉移 (transition) 而成低級氧化物時，發生氧化作用，然後再受氧化而復歸於高級氧化物。如此，氧之遞傳體 (譯者按：即觸媒之古語) 中，有數種氧化狀態，在氧中互相轉移，其結果發生接觸的氧化作用。此類之例甚多，例如四氧化鐵在氧氣中與酒精共存時，與二氧化鐵互相轉移，使酒精受接觸作用而氧化，而變成醛及酸。

又有機化合物之接觸反應中，週期的締合作用之例甚多。例如丙酮之製造，可不利用醋酸鈣或醋酸鋇之分解，而通過醋酸蒸汽於生石灰或氧化鋇上，以接觸方法製造之。是時發生不安定鹼土金屬醋酸鹽之絡合物，乃明顯之事實；此欲發生不安定醋酸鹽之傾向，即成此接觸反應之原動力。此種週期的締合作用，其根源在化學的親和力，自不待言。

此外，有機化合物之接觸作用時，對於同一物質所用之觸媒，若其種類不相同，其吸附作用或化學的締合作用互異，因而被促進之反應之種類亦不相同。如此之例甚多，例如酒精或蟻酸之分解時，吸附氫之觸