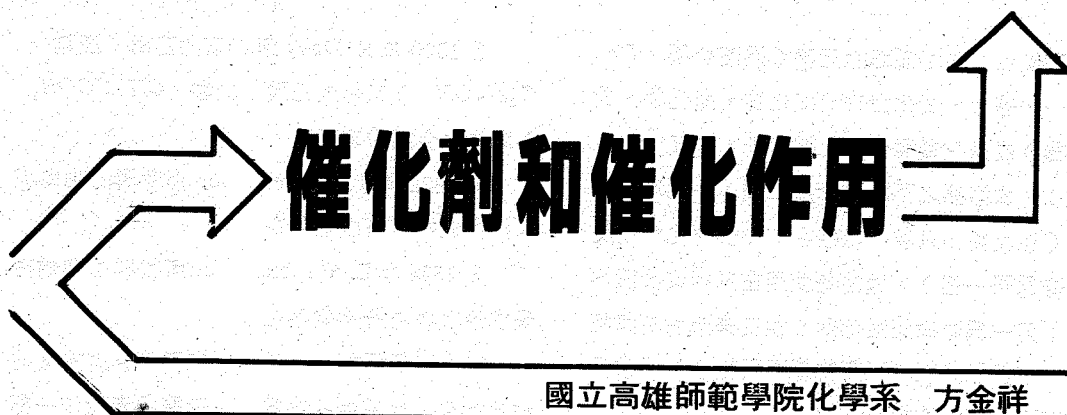




催化劑和催化作用

國立高雄師範學院化學系 方金祥

筆者在今年暑假七、八月間，曾擔任六十九年中等學校教師暑期教育專業科目進修班—「化學教材及教學實習」的一部份課程，當中曾和教師們共同研討有關國中化學常遇到的疑難問題，其中在此值得一提，並加以說明的是在國中化學第四冊第十九章中所提到的「反應速率」，該章內容是介紹一些催化劑、碰撞學說，催化劑對化學反應的影響等問題，內容精簡，然而對一個初學化學的學生一學到此章時，關於什麼是催化劑？催化劑是什麼？正、負催化劑，碰撞學說，及催化劑對一化學反應速率、化學平衡之影響等問題皆不易了解。因此筆者有鑑於此，願提供下列資料作為參考。

催化劑是什麼？

如果一個化學反應可以藉著另外一物質的存在，而使反應速率改變，而這另外的物質卻在反應前後毫無損失或改變，這另外（反應物以外）的物質就叫做催化劑（或稱觸媒）。例如將氯酸鉀加熱時會產生氧氣，但反應很慢，若加入少許二氧化錳（ MnO_2 ）則反應較快，此乃因二氧化錳有加速反應的作用，所以二氧化錳便是一種催化劑。為了更進一步了解什麼是催化劑？於此列舉被最多化學家所接受的幾個定義：

1 催化劑是一種物質，它能增加反應速率，

但在一化學計量方程式中不當作一種反應物。

2 催化劑是一種物質，它能加速一化學反應的進行，但通常不轉變成爲一種產物。

3 催化劑是一種物質，它能加速反應進行，但在反應終了時，並沒有損失或改變，而且還可以回收。

4 催化劑是一種物質，它能提供另一反應途徑而加速反應之進行，但不改變其平衡常數。

5 催化劑是一種物質，通常是使用在一反應速率之決定步驟中，而並非在全反應之每一步驟都需要它。

6 催化劑是一種物質，它可以降低一化學反應的活化能，而使其反應速率加快，但不改變其反應熱（ ΔH ）。

綜觀上述定義，催化劑需爲一種「物質」，因此溫度雖可加速一反應進行，但並不能算是一種催化劑，其他像光、或能的其他形式，皆不能當作催化劑。

一般而言，催化劑是可以加速反應進行的，亦即所謂正催化劑（positive catalysts）如雙氧水在二氧化錳的作用下，使過氧化氫的分解加速。相反的，如能減低反應速率的特稱爲抑制劑（inhibitors），亦即所謂負催化劑（negative catalysts）如雙氧水內加入酒精，使過氧化氫的分解速率減慢，即爲一例。有很多物質可當作

催化劑使用，如(1)游離的元素(過渡金屬， Fe ， Pt ……等)，(2)化合物(氧化物、鹵化物、或硫化物)或是一種混合物，(3)離子(如 H^+ 或 OH^-)。依型態之不同可分為二類，一為均態催化劑(在反應中只有一相存在，亦即催化劑與反應物皆為同一相)，通常是使用在氣相或液態溶液中；另一為非均態催化劑(在反應中有不同相出現，亦即催化劑與反應物為不同相)，通常是一種表面積較大的固態物質。

催化劑對一個化學反應的影響，主要是決定在催化劑之選擇及其活性之大小，良好的催化劑是具有高度的選擇性和高度的活性。催化劑之活性是以一定量之催化劑在單位時間內，反應之變化量來表示，通常在使用上催化劑必須為活化的，更重要的是催化劑之活性需具有選擇性，選擇性是在一特定反應中才具有最高的反應效率，但並非對全反應中每一產物皆有高產量的，而是針對其中某一產物特別具有選擇性，只允許此一主要產物之產量提高。

如果一化學反應為一可逆反應時，則催化劑能加速正方向反應進行，同時亦能加速逆方向反應進行，其加速反應之程度是相等的，因此在一已達到平衡之反應中是不受到催化劑之影響。

催化作用(catalysis)

催化作用(Catalysis)一字最早是在1836年由化學家 Jöns Jakob Berzelius 所提出來的，他發覺幾位學者之實驗，其反應皆有「催化作用」的現象，茲舉例如下：

1 1812年 J. Kirchhoff 所報導的由澱粉轉變為糖類需要稀酸存在。

2 1818年 J. Thenard 所報導的由雙氧水(過氧化氫， H_2O_2)分解成氧氣和水，需有銀(Ag)、金(Au)、鉑(Pt)或錳(Mn)等之存在。

3 1820年 E. Davy 所報導的乙醇(酒精， C_2H_5OH)氧化成乙酸(醋酸， CH_3COOH)需有白金細粉末存在。

4 1822年 J. Döbereiner 所報導的由氫與氧化合成水需有白金存在。

5 1834年 E. Mitcherlich 所報導由醇類轉變成醚類需有濃硫酸存在。

以上幾個反應中，其反應之發生皆需有某些物質存在，但是這些物質並不轉變成產物的一部份。因此藉加下這些物質(催化劑)來加速其反應發生，此一作用乃謂之催化作用。

對催化劑之催化作用很有研究的一位學者是 Wilhelm Ostwald (奧斯瓦)，他在1880年開始研究各種不同酸之催化反應，認為一催化劑能增加一化學反應速率，但不改變反應物與生成物能量間之關係，亦即反應之生成熱不會因催化劑之加入而改變，在1909年由於他對催化劑之研究突出，終獲諾貝爾化學獎。

化學反應之催化過程

通常要使一個化學反應加速發生，有以下三種方法：

- (1)增加反應物之濃度。
- (2)提高反應物分子間之能量
- (3)加入催化劑

一化學反應的反應速率與反應物之濃度有關，例如一個二級反應 $A+B \rightarrow AB$ ，其反應速率與各個反應物之摩爾濃度成正比。

$$R = k[A][B]$$

R 表反應速率， k 為速率常數， $[]$ 表摩爾濃度(moles/升)，如果 A 之濃度增加3倍，則反應速率也增加3倍，又如 A 與 B 之濃度皆增加3倍，則反應速率增加9倍。當一反應中混合物含有氣體，則增加其壓力(分壓)亦即增加其濃度，如反應物為固態物質時，則其表面積之大小乃

為其有效之濃度，此乃由於在表面上之原子才可與其他之反應物接觸起反應。

在某些反應中之分子能量可藉光之照射而提高，例如氯化反應（Chlorination reactions），以紫外光照射時可加速其反應之進行，由於UV光之光子提供足夠的能量來破壞Cl-Cl鍵。一個最普遍的方法是藉加熱來提高反應物分子之能量，當溫度提高時，則分子運動加快，其碰撞機會也增加，反應加快。一個反應之速率常數（ k ）與絕對溫度間之關係可由阿倫尼斯方程式（Arrhenius equation）來表示。

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

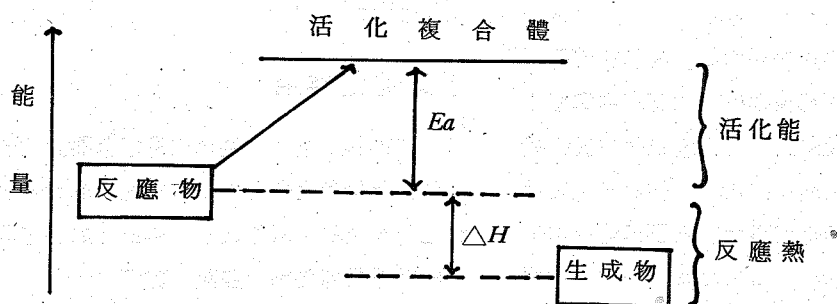
k 表速率常數， E_a 為活化能， R 為氣體常數， T 為絕對溫度， e 為以 e 為底之自然對數， A 為碰撞常數（或頻率因素），在此一式中，若微微

提高溫度，其反應速率即相對提高，乃由於溫度增加則碰撞頻率也增加，因此碰撞常數 A 也隨著增加，在一些反應中，當溫度增加 10°C 時約可使反應速率增加一倍。

催化劑加入一反應中，可降低活化能（ E_a ），當 E_a 變成很小時，則 k 變大，即使只降低很少之 E_a 值亦可能大大的增加 k 值，因而反應速率亦隨著提高。

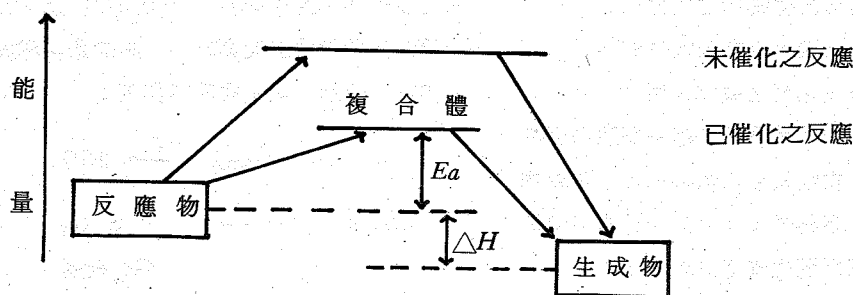
碰撞理論與活化複合體理論可用來說明反應速率和催化作用。依據碰撞理論，一反應之加速進行是由(1)反應物分子間碰撞頻率，(2)有效碰撞之百分率等來決定，在Arrhenius方程式中， A 為碰撞頻率， $e^{-E_a/RT}$ 為有效碰撞之百分率。

活化複合體理論是假設當反應物分子結合在一起時，首先是形成高能量的活化複合體之中間產物，然後再由此中間產物斷裂成低能量之產物。



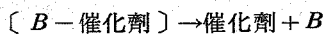
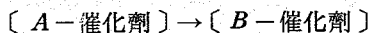
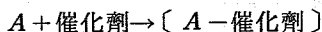
活化複合體之能量如同一種能量障礙，反應物分子間之能量必須超越過活化複合體的能量，反應才能進行而產生生成物，如要排除此一能量

障礙，可藉加熱提高反應物之能量，或加入催化劑以降低其活化能，但並不影響其反應熱（ ΔH ）。

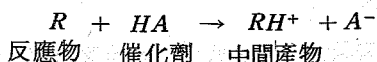


催化程序

一反應 $A \rightarrow B$ 之催化程序可由下列三個步驟來完成：



如果催化劑為酸時，其作用即為簡單的質子轉移



如果催化劑為鹼時，則其催化作用為提供 OH^- 或一對電子或與質子作用。而金屬催化劑通常是具有 d 電子不完全軌域之過渡金屬元素，其中有些是屬於半導體，可提供電子或洞 (holes) 來參予電子之轉移過程。離子型之催化劑，可形成中間型之配位化合物，在某些情況下，溶劑本身可作為一種催化劑。

均態與非均態催化劑在很多方面其作用是相似的，但是非均態系統是在固態——氣態或固態——液態界面間之作用較為複雜，反應物與催化劑間之接觸係靠著較弱的凡得瓦爾吸附力或化學鍵之化學吸附，其表面積之大小，結晶格子之性質，孔隙大小，表面幾何形狀及電子構造等都是影響固態催化劑之活性的重要因素。而非均態的催化作用包括五個基本步驟，其中任何一個步驟皆可影響其反應之快慢。

(1) 反應物朝向催化劑之擴散作用

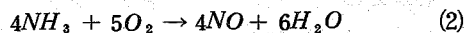
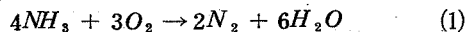
(2) 反應物在催化劑表面之吸附作用

(3) 吸附複合體形成生成物之反應

(4) 生成物由催化劑表面之去吸附作用

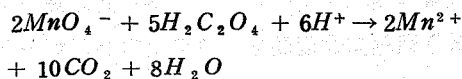
(5) 生成物脫離催化劑之擴散作用

基本之催化作用乃是為了加速一反應之反應速率，例如當 NH_3 在空氣中燃燒時，其主要產物為 N_2 和水蒸氣 (方程式 1)，其中只有很少量之一氧化氮可藉側反應生成 (方程式 2)。



然而上述反應如果在白金催化劑 (含 1% Rh) 之表面來作用時，上式第二反應便可加速進行產生 NO ，以致將第一反應完全抑制而不生成 N_2 ，居此原理反應 (2) 乃為工業上製造硝酸之重要步驟。

自動催化 (Autocatalysis) 為在一反應中之產物可當作催化劑來加速該反應進行，如高錳酸鉀被草酸還原之過程便是一個很好的例子。



其中 Mn^{2+} 離子為其產物，亦可作為催化劑，促使該反應加速進行，如只將高錳酸鉀、草酸及硫酸混在一起，則反應很慢，甚至幾乎沒有反應發生，但一加入少量之 $MnSO_4$ 時，則高錳酸鉀之顏色消失相當快，此乃由於所加入之 $MnSO_4$ 與其產物之一錳離子 (Mn^{2+}) 相同，而起自動催化作用所致。

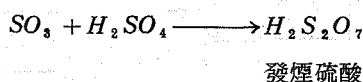
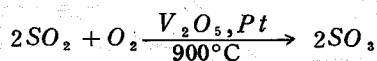
工業催化作用

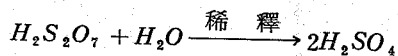
在化學工業上，催化劑是極重要的物質，工廠可藉催化劑之催化作用，迅速製成大量品質良好之所需產品。例如硫酸、硝酸及氨在工業上之合成都需要催化劑，茲說明如下：

1. 工業上製造硫酸：

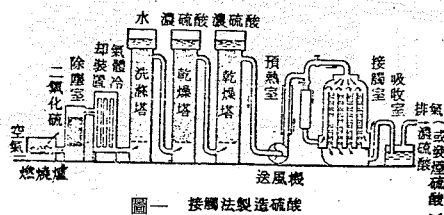
(a) 接觸法 (Contact process)

燃燒硫磺或硫磺所生成的 SO_2 ，經淨化乾燥後，與空氣混合通入接觸塔中，經 V_2O_5 或 Pt 粉之催化作用生成 SO_3 ，再使 SO_3 進入吸收塔中用濃硫酸吸收成發煙硫酸，經加水稀釋成硫酸，如圖一所示，其主要反應如下：



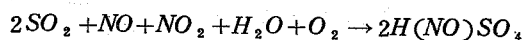


硫酸



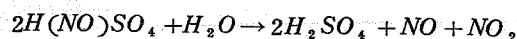
(b)鉛室法 (Chamber Process)

使 SO_2 ，空氣，水蒸氣及少量氮的氧化物（ NO, NO_2 ），等在鉛室中合成硫酸，如圖二所示，其反應如下：

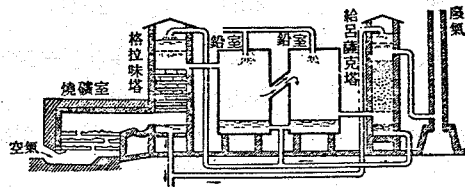


催化劑

亞硝醯硫酸



其中氮的氧化物可以回收，視為該反應之催化劑。

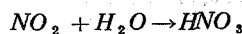
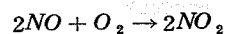
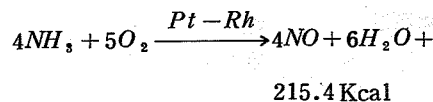


圖二 鉛室法製造硫酸

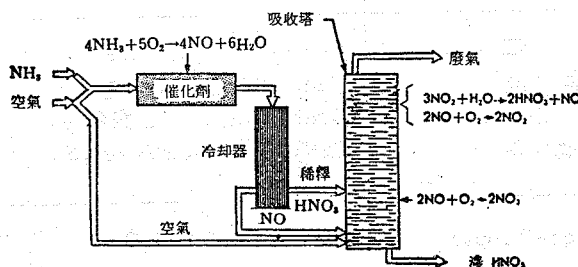
2. 工業上製造硝酸

硝酸在工業上之製造係採用奧斯瓦 (Ostwald Process) 法 (氨氧化法)，如圖三所示。將空氣、氨分別預熱後再送入反應器中，在 700°C 以上，經 *Pt-Rh* 的催化作用，氨即被氧化成 NO ，並放出大量之熱，以維持反應之溫度， NO 經冷卻及被空氣氧化成 NO_2 ，再將 NO_2

溶於熱水，即得硝酸，其反應如下：



硝酸

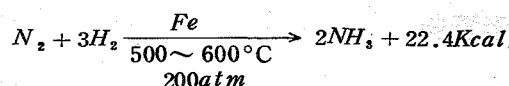


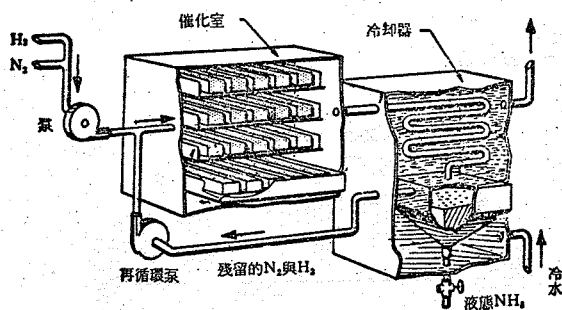
圖三 奧士瓦製硝酸

3. 工業上製造氨

工業上使用哈柏法 (Haber process) 製造氨，如圖四所示，將氮氣及氫氣通入觸媒室中，在 $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ ，200 大氣壓下，以細鐵粉

作催化劑，其反應如下：





圖四 哈柏法製造氨

其他在工業上較重要的催化反應如下表所列。

一些重要之工業催化過程

產物	過程	反應	催化劑
硫酸 H_2SO_4	接觸法 鉛室法	$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$ $2SO_2 + H_2O + O_2 + NO + NO_2 \rightarrow 2H(NO)SO_4$	Pt 或 V_2O_5 NO, NO_2
氯 Cl_2 氫 H_2 氨 NH_3 硝酸 HNO_3	Deacon process Steam reforming 哈柏法 奧斯瓦法	$4HCl + O_2 \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$ $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$	$CuCl_2$ $Ni-Al_2O_3$ Fe $Pt-Rh$
植物脂肪 丁二烯 甲醇 醛類 乙基苯 乙烯氧化物	氫化 脫氫 oxo process Friedel-Crafts 氧化	植物油 + $H_2 \rightarrow$ 固態脂肪 丁烷 $\rightarrow$ 丁烯 $\rightarrow$ 丁二烯 $CO + H_2 \rightarrow CH_3OH$ 烯 + $CO + H_2 \rightarrow$ 醛 苯 + 乙烯 $\rightarrow$ 乙基苯 烯 + $O_2 \rightarrow$ $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \quad \quad \\ \quad \quad O \end{array}$	Ni $Cr_2O_3-Al_2O_3$ $ZnO-Cr_2O_3$ $HCo(CO)_4$ $AlCl_3-HCl$ Ag
汽油 汽油 汽油 低硫燃料	裂解 烷基化 聚合作用 氫化脫硫作用	Kerosene $\rightarrow$ gasoline 丁烯 + 異丁烷 $\rightarrow$ 異辛烷 Olefin gases $\rightarrow$ 三聚合物 $CxHyS + H_2 \rightarrow CxHy + H_2S$	$SiO_2-Al_2O_3$ H_2SO_4 H_3PO_4 $CoO-MoO_3-Al_2O_3$
合成燃料	Fischer-Tropsch	$CO + H_2 \rightarrow$ 烯 + H_2O	$Fe, Ni-SiO_2$, C_0-ThO_2, SiO_2
合成燃料	煤氣化	煤碳 + $H_2 \rightarrow$ 碳氫化合物	Fe, Sn, WS_2, MoS_2

參考資料

六十五版

2 Kolb, D. 1979, Catalysis, J. Chem.

1 戴瑞益、涂漢欽著 無機化學 正文書局

Education: 56, 743-747.

