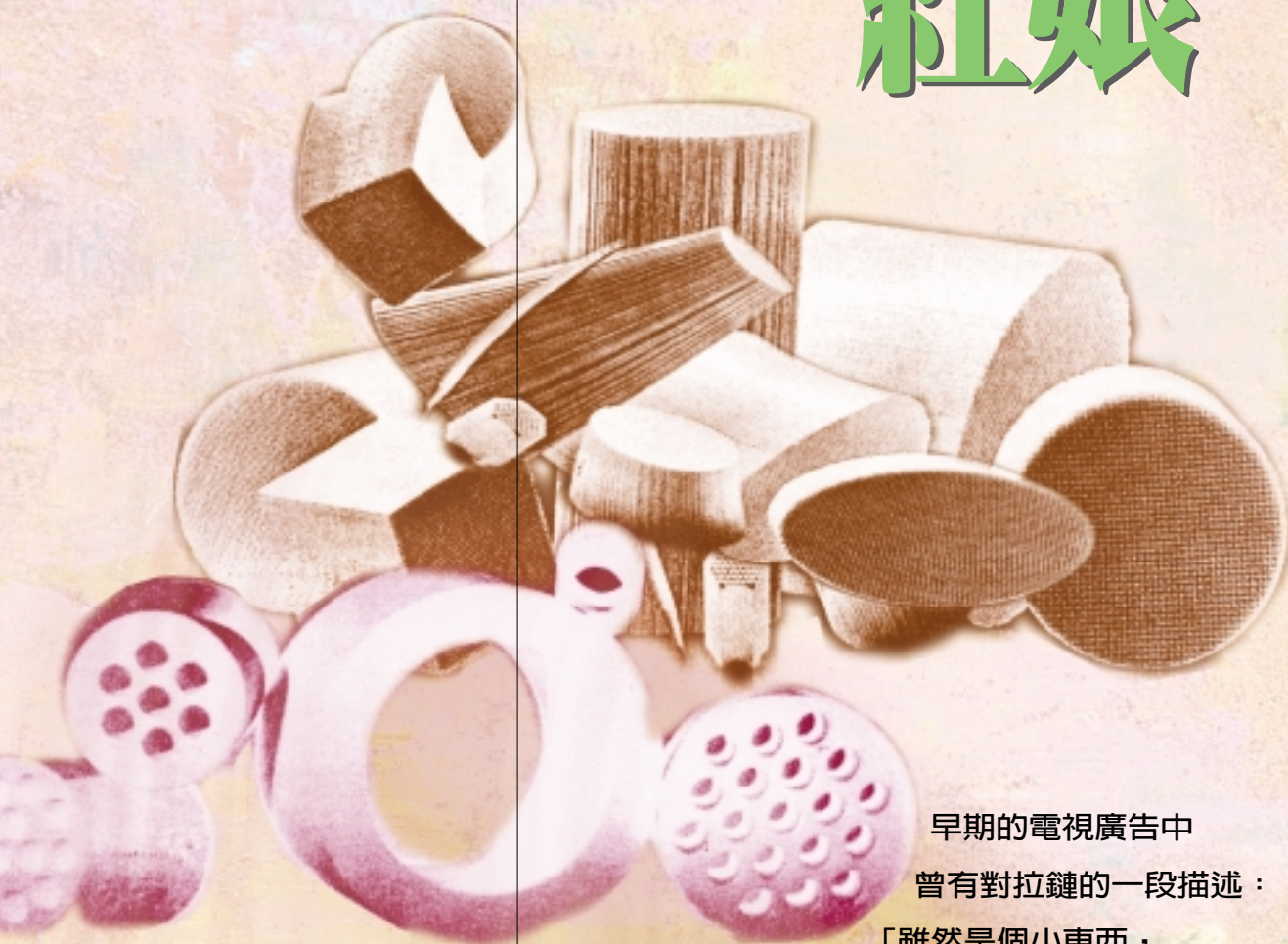


# 反應中的 紅娘



早期的電視廣告中  
曾有對拉鏈的一段描述：

「雖然是個小東西，

小到我們都看不見，生活上卻少不了它。」

觸媒在化學反應中，同樣也扮演著廣告中所描述的角色。

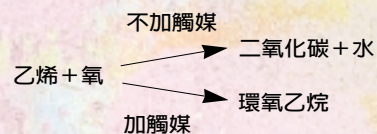
■ 翁鴻山

觸媒 (catalyst) 又稱為催化劑，在生化領域中稱為酵素或酶 (enzyme)。在我們的日常生活中，有許多食物、藥品、衣料、材料、油料和日常用品需要借助觸媒方能製成，而工業上也有約80%的化學品製程必須使用觸媒。由於觸媒是在幕後扮演媒介的角色，不直接與人們接觸，因此它們的「功力」常常被大家所忽視。



## 觸媒的功力

百科全書和一般書籍對觸媒所下的定義是「能加快反應速率的物質」，其實觸媒還可改變選擇率（主產物生成率對反應物消耗率的比值）或改變反應路徑生成不同的產物。例如：



共價（左圖）與離子（右圖）固體表面能的示意圖。



取自 G. C. Bond

在工業上，還可因使用觸媒而將原先須在高溫進行的反應改在低溫下操作，節省能量的消耗。

觸媒在使用時雖然有採用氣態形式的，但為數很少，而且使用不方便，因此實用上觸媒多以固體和液體形態存在，後者包括可以溶於液相的氣態或固態物質。本文僅就固體觸媒做簡單介紹。

## 觸媒功力的來源

固體內部的原子彼此藉著共價鍵或離子鍵結合在一起，原子間相互作用力都維持著平衡狀態。但是在固體表層的原子，由於其上沒有與其他原子相鄰，因而處於不平衡狀態，所以很容易吸附外來的分子。有些固體可以使被吸附的分子變成具有反應性的活性中間體，進而與其他的活性中間體或分子發生反應，這些固體就扮演了媒介催化的角色，也就是觸媒了。

不是全部的固體表面都能扮演催化的角色。能夠吸附外來的分子，進而使得該分子成為活性中間體的地方，稱為活性點。必須強調的是：固體表面要扮演催化作用，



銀／氧化鋁觸媒的掃描式電子顯微鏡圖。此種觸媒可用於催化由乙烯和氧製備環氧乙烷的反應。

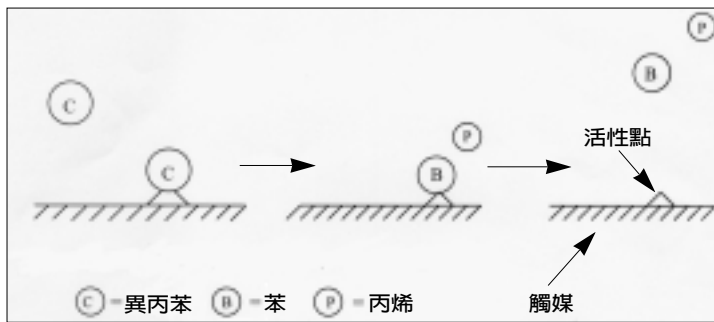
取自 C. N. Satterfield

必須對外來的分子具有適當的吸附能力；吸附力太弱，則外來的分子無法成為活性中間體，太強，則外來的分子一直占據著活性點，使活性點無法扮演媒介的角色。

### 觸媒的催化方式

觸媒在催化反應中都沒有變化，催化反應是經化學吸附、界面反應及脫附三個步驟，週而復始地進行，是催化方式的一種。以異丙苯被催化分解成苯與丙烯的反應過程為例，是異丙苯先吸附在活性點上，再經表面反應分解為苯與丙烯，其中丙烯直接進入氣相，而苯則需再經脫附步驟才離開活性點。

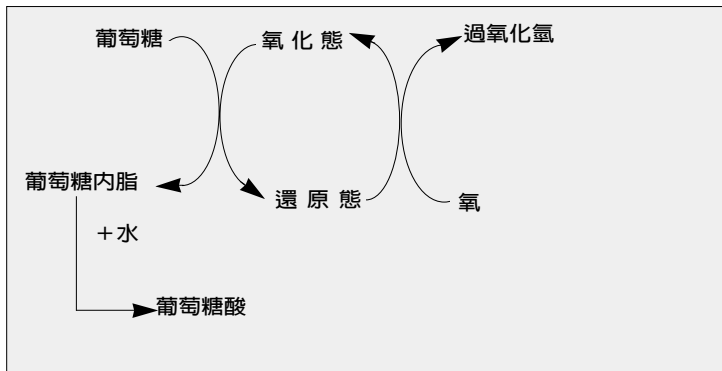
異丙苯被催化分解成苯與丙烯的反應過程。



若反應物有兩種，則可能兩者都被吸附，或僅其中一種被吸附，再與不被吸附的直接反應。

第二種催化方式是觸媒在催化過程中發生變化，但會恢復到原來的狀態。例如以葡萄糖氧化酵素催化葡萄糖氧化反應時，葡萄糖會奪

以葡萄糖氧化酵素催化葡萄糖氧化反應。



取氧化態酵素中的氧，形成葡萄糖內酯，葡萄糖內酯遇水則轉化成為葡萄糖酸，而酵素本身則變成還原態；接著氧會將還原態的酵素氧化成氧化態，並產生過氧化氫。換言之，酵素在氧化態與還原態之間交互變化，同時催化葡萄糖的氧化反應，產生葡萄糖酸與過氧化氫。

### 固體觸媒的種類與形狀

依觸媒上所含活性物質的種類，常用的觸媒可分成下列四類。

用於氫化及氧化反應的金屬觸媒。常用的金屬有鎳、鉑與鈀等。氧化物觸媒則用於部分氧化反應與脫氫反應。大部分為金屬氧化物，例如鈷—鉑氧化物觸媒、氧化鋅觸媒。還有用於脫水、聚合、裂解、烷化反應的酸觸媒。除酸型離子交換樹脂、負載型磷酸外，多為氧化物。例如二氧化矽—氧化鋁及酸型沸石。最後是雙功能觸媒，常用者為兼具金屬與酸觸媒的催化功能，例如鉑／氧化鋁及鈀／沸石，可用於烴類異構化及加氫裂解反應。

為了增加觸媒的活性及選擇性，除了主要的活性物質外，常常添加促進劑，例如在鉑觸媒中添加鈀。又為了避免觸媒被外來毒物（例如硫化物）所毒化，或為了讓觸媒能承受高溫，有時也需添加穩定劑。例如在鎳上添加鈹，可避免硫化物毒化；在鎳觸媒上添加氧化鎂，則可降低因高溫所發生的燒結現象。

我們知道：為了增加與反應物接觸的機會，觸媒的表面積愈大愈好，因此粒子愈小愈佳（應用上通常可小至幾十微米）。雖然在某些反應系統中（例如煉油程序中的催化裂解反應系統）可使用微粒。但是因為微粒子太小，使用不方便，工業上許多製程，都使用由觸媒微粒製成的大顆粒觸媒，一般為球形或圓柱形，也有不規則形，其長度或直徑多介於幾釐米至一、二公分之間。

爲了減少反應物由觸媒顆粒外表面進入內表面的距離，從而降低傳遞的阻力，有時也將觸媒製成中空圓粒或車輪形。工業上使用觸媒時，多將它們裝填在圓管中，即所謂填充床反應器，另有成懸浮狀（流體化床）或隨反應物移動者（移動床及輸送床反應器）。

由於金屬不容易製成大表面積的多孔性顆粒，因此金屬觸媒多以多孔性擔體負載，製成金屬擔體觸媒，少數則鍍在較便宜的金屬網上，形成金屬網狀觸媒。

擔體多爲高表面積的多孔性物質，每克的表面積由數平方公尺至數百平方公尺，大約是一個籃球場甚至一個運動場那麼大。常用的擔體爲氧化鋁、二氧化矽或兩者的複合物，以及沸石等。一克正立方體的白金，其表面積僅0.78平方公分，製成鉑箔也只有幾十平方公分，但如果將它分散在氧化鋁擔體上，其表面積可高達數百平方公尺。

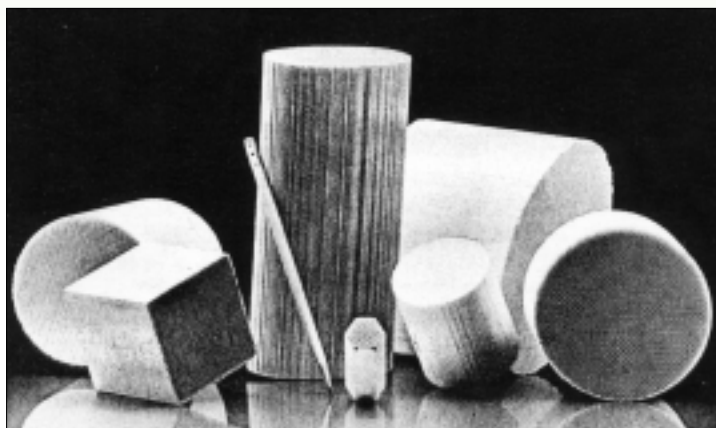
擔體除了有分散活性物質的功能外，有時也常借助它與活性物質的相互作用力，增加活性、選擇性及穩定性。有些擔體本身也具有催化的活性，例如鉑／氧化鋁中的氧化鋁就具有裂解的功能。

將觸媒顆粒裝填在圓管中形成一個填充反應器，雖然較爲方便，但是流體通過時卻容易造成較大的壓降，尤其是當觸媒顆粒較小、流速較快時更爲顯著。因此用填充床反應器處理流量大的廢氣並不適宜，通常要改用壓降小的蜂巢狀或網狀觸媒。

由於氣體通過蜂巢狀和網狀觸媒的時間極爲短暫，因此必須具有高活性。汽車廢氣轉化器多使用以陶瓷爲擔體所製成的蜂巢狀觸媒，而處理工廠廢氣常使用金屬網狀觸媒。由於機車避震系統較差，若用陶瓷製成的蜂巢狀觸媒，容易碎裂，因此多改用金屬製造的蜂巢狀觸媒。

爲了將空氣中的有害化合物，例如碳氫化合物、一氧化碳等轉化爲無毒的二氧化碳和水，現在有些地方已經將光觸媒（二氧化鈦）塗布在牆壁上，若在室內則需紫外光的照射。

蜂巢狀觸媒。

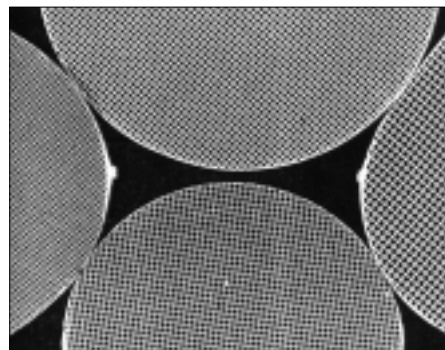


取材自C. N. Satterfield

### 兼具反應與分離功能的觸媒

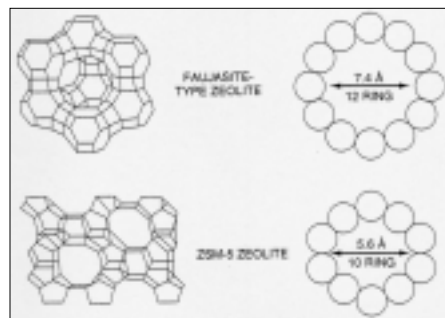
有些物質（包括觸媒）的孔洞很小，較大的分子無法進入，較小的分子則可進入其內，被吸附或進一步發生界面反應變成產物。這種物質因爲可以篩選不同大小的分子，所以稱作分子篩，自然界存在的沸石就是一種分子篩。

蜂巢狀觸媒的斷面圖。



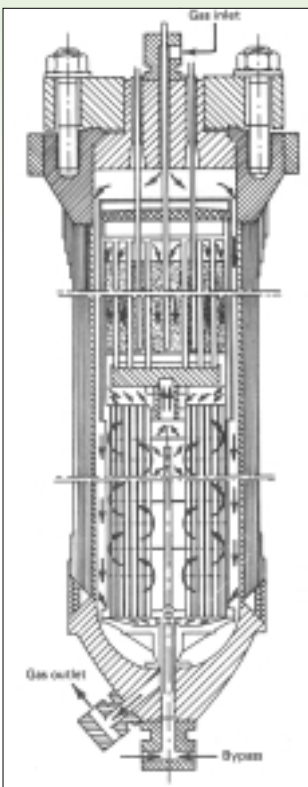
取材自C. N. Satterfield

一九四八年，美國聯合凱拜（Union Carbide）公司的密爾頓（R. M. Milton）與其伙伴們成功地以人工方式合成沸石。沸石是周期表上IA與IIA族金屬含水合分子的矽鋁酸鹽結晶，可視爲IA與IIA族金屬氧化物、氧化鋁和二氧



取材自H. S. Fogler

二種不同沸石（zeolite）的結構及其細孔的橫截面圖。其中一種沸石的細孔直徑至少有7.4埃（Å），它由12個氧原子排成環狀構成；另一種沸石的細孔直徑則較小，約為5.6埃，由10個氧原子排成環形構成。



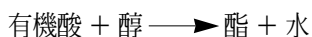
原形圖 G.F. Froment and K.B. Bischoff

讓進出口的流體進行熱交換，可以回收反應放出的熱能。圖示為合成氨氣的觸媒反應器，熱交換是在下半部進行。

化了的複合物。分子篩具有相當規則的結構，孔洞有一定尺寸，但通常是洞口較小，裡面較大。

我們可以利用分子篩篩分子的功能，同時進行分離—反應及反應—分離的操作。前者利用分子篩允許不具側鍵的烷類化合物進入，具側鍵者則無法進入的篩分功能，對反應物先行過濾，再經由催化裂解成二種烯類化合物。由於甲醇與苯進入分子篩後可以生成三種能夠互變的二甲苯同分異構物，但其中只有對二甲苯可以由分子篩脫離。利用分子篩的這種反應—分離功能，使得對二甲苯成為甲醇與苯反應的主要產物。

有機酸與醇在無機酸或固體觸媒的催化下，會生成酯與水，由於這個反應是可逆反應，因此反應不可能完全。如果我們利用水的沸點低於酯類沸點的特性，以蒸餾的方法將水蒸發掉，則不僅可促進正向反應，亦可達到酯與水分離的效果。



原形圖 C.N. Saetherfield

為了降低建造成本和減少壓降，有些反應器設計成球形。圖示為合成甲醇的觸媒反應器。

由於是反應與蒸餾兩個步驟同時在一個反應器中進行，因此稱為反應蒸餾或蒸餾反應，如果反應使用觸媒，則可以稱為催化蒸餾。

催化蒸餾也可以在一個蒸餾塔中進行，不過須將蒸餾塔中段改為填充床，以填入觸媒。可逆放熱反應若採用這種方式，不僅可以有上述屏除平衡限制、促進正向反應的優點，還可以利用反應所放出的熱做為蒸餾的能源。如此，不僅省能源，也可使填充床中的溫度分布較均勻，不致發生失控且可提高選擇率。

此外，薄膜反應器也具有同時反應與分離的功能，但是截至目前為止，具有高分離效能且價位低的分離膜很少，亟待專家學者共同努力。

## 觸媒的應用

觸媒在我們的食衣住行中，扮演重要的角色。日常食用的醬油、醋、酒的製造等要經過發酵程序，而發酵需要借助酵素—生物觸媒。部分的衣料，例如尼龍和聚酯纖維的原料，以及許多日用品、文具、家具、塗料的製造，也要使用觸媒。觸媒也可以增加汽油的產量，提高其品質（增加抗震性和減少硫分）。

觸媒在環保方面也扮演積極的角色。除了用於處理汽機車及部分工廠排放的廢氣和廢水外，也可藉由觸媒的運用，減少溶劑的使用及廢氣廢水的產生。此外，觸媒也應用於淨水和淨化空氣（例如空氣清淨機）等方面。

若在現有製程中改用高效率的觸媒，或原來未使用觸媒的製程採用觸媒催化，除了可以加快反應速率，提高主產品的選擇率，增加原料與能源的利用率外，還可因而節省能源、減少污染，達到「清潔製程」的目標。

## 觸媒的發展方向

觸媒的發展可以概分為以下幾個方向：

**環保方面的應用**— 繼續研發高效率低價位

的觸媒。其中尤以二氧化鈦 ( $\text{TiO}_2$ ) 光觸媒效能高，應用的範圍廣，極具潛力。

**燃料電池方面**—— 燃料電池常使用氫當燃料，而氫中常會有微量的一氧化碳，它對電極中的觸媒具有毒害作用，研發抗毒的觸媒，為提高燃料電池壽命的重要課題。此外氫是以碳氫化合物或甲醇為原料，經由水蒸氣重組反應製成的。研發高效能的重組觸媒，是減小重組器尺寸及降低成本的關鍵。

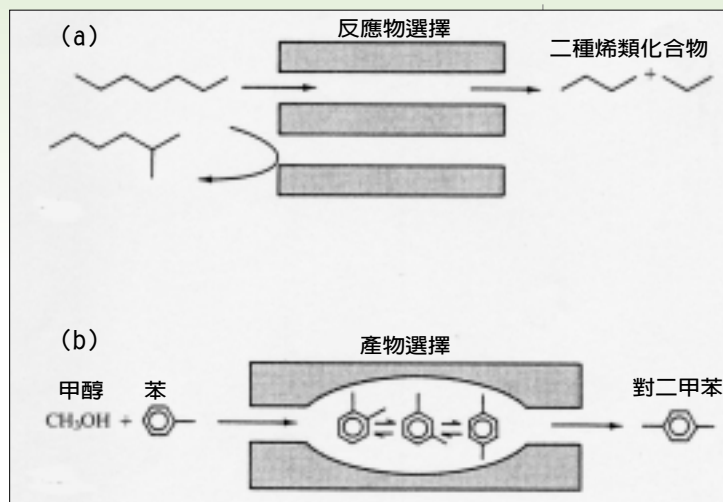
**觸媒的奈米化**—— 觸媒奈米化可以獲得高表面積、高表面曲率、高表面原子分率及高表面缺陷等特性，從而提高活性甚至選擇性的效果。觸媒奈米化，其實是從事觸媒研發工作者一直致力以赴的目標，最近由於全球科技界投入了許多經費與人力在奈米科技的研發上，相信對觸媒奈米化必定有正面的效果。

**其他方面**—— 研製雙功能觸媒，期能將兩個反應步驟合併，簡化製程甚至節省能源；配合反應與分離程序的合併，研發新型觸媒及反應器；因應原油重質化，改良或研發新觸媒；研究二氧化碳減量用觸媒。

最後筆者必須指出：奈米科技對觸媒的發展及應用具有積極的效應，但不要忽略了觸媒在某些奈米材料的製備中，也扮演了重要的角色。有些奈米粒子、奈米纖維、奈米管、奈米棒及中孔洞材料（亦屬於奈米材料）的製備，也需要使用觸媒。 □

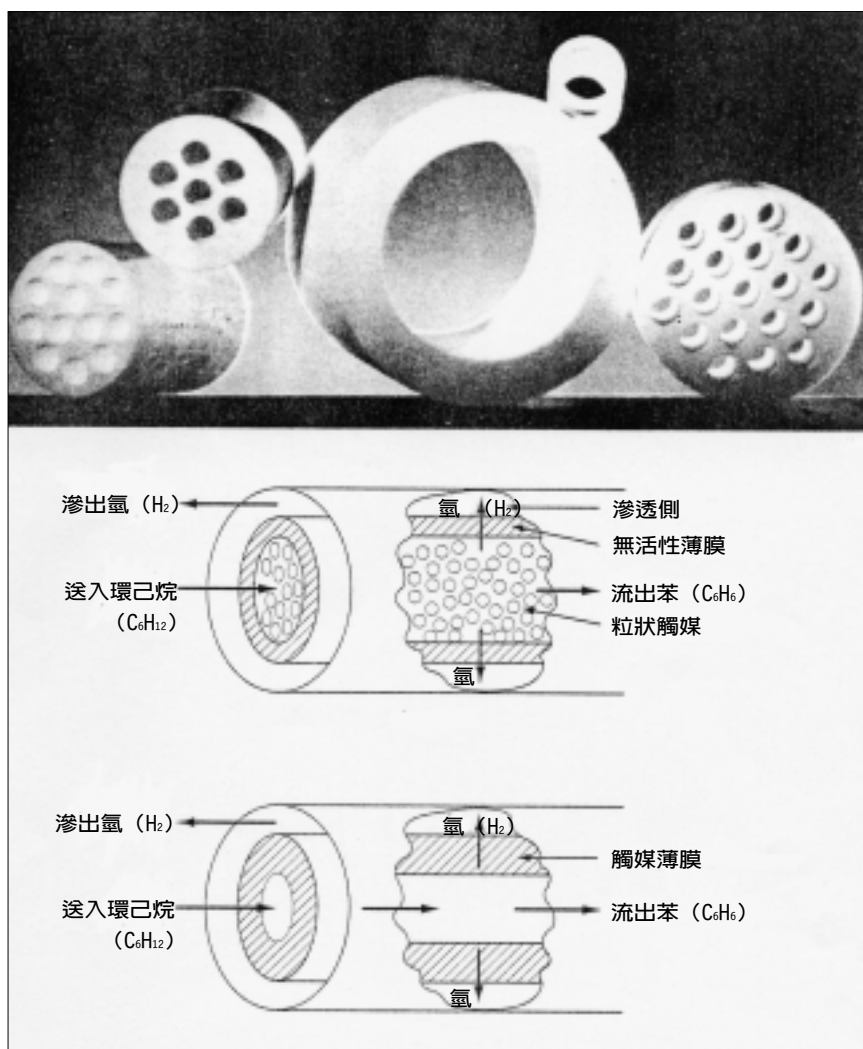
翁鴻山

成功大學化學工程系



利用沸石的分子篩功能進行 (a) 分離—反應及 (b) 反應—分離的操作。

取材自 L. Smart & E. Moore



薄膜反應器。