

觸媒的本領

你知道嗎？觸媒的體積雖然是個小不點，但本領高強而挑剔，不但促進反應速度，還挑選反應的途徑，裁決產品的種類，連產品體材的胖瘦也要管，甚至於可左右產品的左轉或右旋，據說還可以分酸鹼、聞香臭。不信，就進來看！

雷敏宏

本領與特技

提到觸媒或催化劑，大部分讀者就想到它的神秘本領，也勾起深埋的記憶：觸媒是一些少量物質，讓化學反應加快，事後全身而退，還可以繼續催化反應。觸媒甚至於被認為可以起死回生，把不能合成的產品寄望神秘觸媒的出現。其實，這只是觸媒本領的一部分。

在工業觸媒發展史中，最著名的例子是用哈伯法以氮氣和氫氣製造氨氣。從熱力學的觀點，氮氣與氫氣合成氨氣最好是在超高壓與低溫下進行(400大氣壓

及攝氏200度或攝氏520度下可得到理論收率的65%與20%)。但從實用觀點，超高壓所需要的好壓縮機不是1910年代所能負擔的，而低溫則反應速度慢，不切實際。鐵觸媒的適時出現使得反應壓力由初期的300-400大氣壓、日產30噸的小廠改善到目前的120-180大氣壓，溫度攝氏450-550度、日產3,000噸的大廠。

白金懷爐裡的秘密

家裡的老人家冬天常使用白金懷爐來取暖，如果你好奇而偷偷地把懷爐拆開，會發現裡面塞了棉花又



沾了去漬油，另有一小片金屬網。就這樣，再也沒什麼看起來可以取暖的機關，也看不到任何燒過的痕跡。如果你忽然記起化學老師曾經說過，燃燒是一種放熱的氧化反應，而油的氧化會釋放熱量，你就會開始懷疑，一定是去漬油參了一腳。但是，沒有火也沒有氧氣，三缺一，如何燒起來取暖？

首先，你可以發現，懷爐的外殼有雕花的開口，但那不只是做裝飾用，而是讓空氣流進去的切口。金屬網是用白金與其他金屬所做成的合金絲網。白金的合金扮演觸媒角色，把去漬油的氣體與流進去的氧氣送作堆，慢慢地進行油的氧化反應，燒出熱量來供人取暖。白金觸媒織成網狀是為了增加油氣與空氣的接觸面積，讓兩者有更多的約會場所而進入反應高潮。但觸媒的面積也不能太大，空氣也不能流進太多，不然，反應太劇烈，放出過多的熱量，會燙傷老人家。

汽機車的環保真相

在我們身邊，還可以發現一些觸媒的本領。例如，你家的機車或汽車排氣管內塞滿了環保觸媒，這又是怎麼一回事？首先你會先看到一塊蜂窩型的陶瓷器或金屬卷，表面是黑色的，這些黑色表面正是白金、鈀與銻金屬所組成的觸媒（機車的觸媒不用銻金屬）。機車引擎因為溫度較低（約攝氏500～650度），加上使用者通常不太

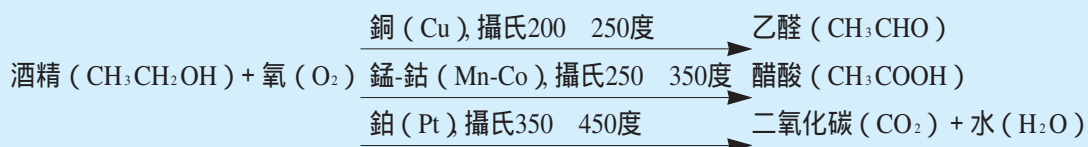
注意保養，引擎廢氣中除了二氧化碳、水分之外，還含有一氧化碳與未燃燒的油氣。因此，機車排氣管內的環保觸媒是藉白金與鈀金將一氧化碳與油氣氧化成二氧化碳及水氣，以免污染空氣。汽車引擎因為溫度較高（攝氏600～750度），日常保養也較好，因此廢氣中的油氣較少，但溫度高而多出了氧化氮（ NO_x ）。為了去除這些廢氣，所用的觸媒是白金、鈀與銻金屬之合金。增加的銻金屬，主要是負責把氧化氮利用油氣還原為氮氣。而蜂窩型的構造主要是為了增加觸媒的分散面積，使廢氣與觸媒的接觸容易進行，快速完成所需要的反應。一物剋一物，鈀與銻對付一氧化碳與油氣的氧化，銻負責氧化氮的還原。這是觸媒選擇性與活化反應分子的一種本能。

基礎本領

從上面兩個例子，可以看出觸媒的基礎本領是：（1）良好的選擇性來對症下藥，產生所要的反應；（2）加速反應，使反應快速到達反應平衡常數所容許的最大轉化率；（3）有相當大的表面積來容納大量的原料分子同時進行反應，不必排班等待；（4）反應後觸媒幾乎完全恢復原狀，並繼續催化後續的反應。

上述的本領中，良好的選擇性是最主要的本領。觸媒的選擇能力，不只讓反應物在不同反應方式中挑選不同的對象進行反應，甚至用相同的反應物，藉不同的觸媒與條件，讓反應物挑選結合時的路線也可導致不同的產物。

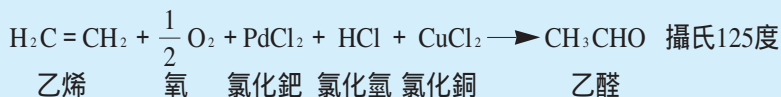
一般的觸媒可以幫助反應物挑選反應的方式，以達成所要的產物如：



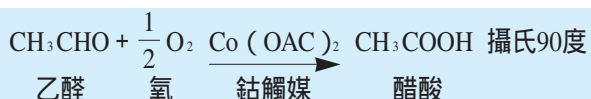
這例子說明，同樣的原料選用不同的觸媒及溫度，可得不同的主產品，這也是觸媒選擇性的一種本領。事實上，工業上不用這些方法來合成乙醛或醋酸，因選擇率仍不理想，副產物的去除及產物的純化

仍太複雜，且成本昂貴。

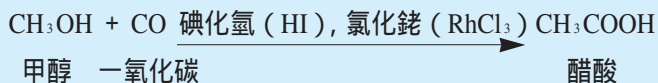
工業上，乙醛的生產是以乙烯為原料，利用氯化鈀在鹽酸液中通氧氣可獲得95%以上選擇率的乙醛，



在這反應過程中，氯化鈀本身被還原成零價的鈀金屬，失去繼續催化的功能。因此借助氯化銅的氧化，恢復為二價的鈀鹽，繼續氧化乙稀，氯化銅由二價還原為一價的氯化亞銅，由氧氣氧化回去二價氯化銅，繼續作用。所得的乙醛在鈷觸媒的作用下進一步氧化為醋酸，收率在98%以上。



這方法比用酒精合成更合算，但所用的原料仍太貴。觸媒學者更進一步發現利用甲醇與一氧化碳在氯化銦與碘化氫觸媒幫助下，可以在攝氏225度進一步得到99%的醋酸，這顯示，一種產物也可以在不同的觸



媒作用下，由不同的原料來合成，這是觸媒選擇性本能的另一種例子。

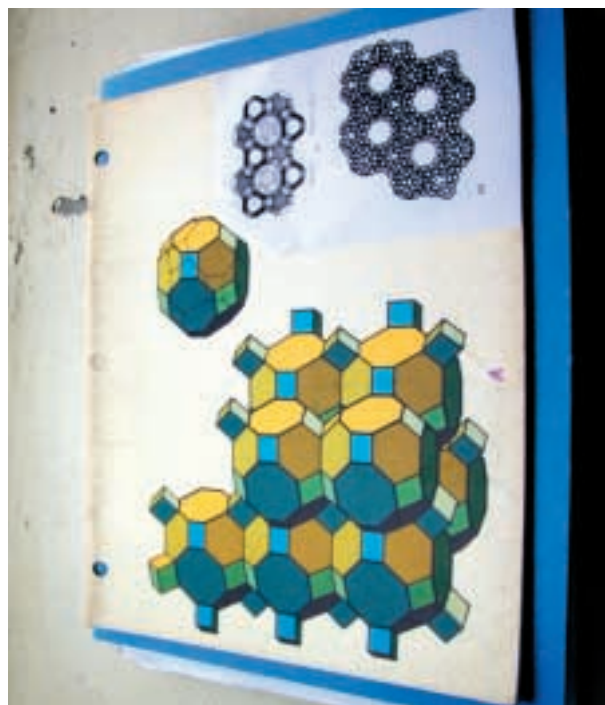
另一種神奇本領

除了上述本領外，觸媒更可以在同樣的原料、同樣的反應條件下合成相同的產品，但具有不同的物理或藥理性質，你說奇怪不奇怪？這是2001年諾貝爾化學獎得主的研究主題。1972年美國孟山都公司的威廉·諾斯 (William Knowles) 利用一種特殊的銦觸媒進行氫化反應，獲得高純度的左旋光性的多巴 (L-Dopa) 藥品，在腦部水解後成為多巴胺 (L-Dopamine)，是治療巴金森氏症的藥。

一般的氫化反應，在氫氣分子加入稀烴鍵 (>C=C<) 或酮基鍵 (>C=O) 時，可經由上下或左右進入反應中心，所獲得的產物左、右旋光性各占一半，因此產品的淨旋光性等於零，治病的藥效較差。諾斯博士利用一種本身具有左旋光性的觸媒進行氫化反應，結果把不具旋光性的原料轉為具有98%高左旋光性的產品。這代表反應時，具光學活性的觸媒逼使99%的氫分子由特定的方向切入反應圈，只有1%的氫分子不聽話，反其道而行，產生旋光性相反的產品，左、右旋光性被沖銷，殘留98%的淨左旋光性的多巴胺，所合成的巴金森氏症藥具有高度的藥效。這是觸媒的另一種神奇本領。

煉油廠的觸媒

現在，我們去參觀煉油廠，看看另一種型態的觸媒。廠內廣泛使用氧化矽與氧化鋁結合的複合物觸媒。這種矽鋁氧化物的複合物具有強烈的酸性催化功



沸石的構造 在1970年代，觸媒專家發現這類複合體可以做成結晶性的構造，使原子與原子間有固定的排列規則，結晶與結晶間有固定的孔徑大小。這種結晶型的固體酸通稱為「沸石」，不但具有更強的酸性觸媒性質，更能通過孔徑的大小來控制，甚至分辨分子的苗條係數，挑選分子的胖瘦來進行反應或篩分。

能，其酸度在攝氏400度以上可與濃硫酸相比，是觸媒界常用的固態酸。這種固態酸只有在高溫時才呈現酸性，不具腐蝕性，也無安全或環保的麻煩。因此煉油廠使用這種固態酸，在高溫時把一些大型的分子裂解成為小分子，增加揮發性，也會強迫直鏈型的分子重新組合成為

分歧型的構造，增加汽油的辛烷值，更可以把飽和烴轉

為不飽和型的芳香烴，做為石化合成的原料。

反應時，這種矽鋁氧化物首先把碳氫化合物的碳氫鍵（C - H）切斷，成為帶正電的碳陽離子中間物，透過陽離子的本性，進行斷鍵（碳與碳原子間，及碳與氫原子間的化學鍵）與位移來進行碳氫分子的裂解、脫氫及異構化反應，以獲取上述不同的產物。

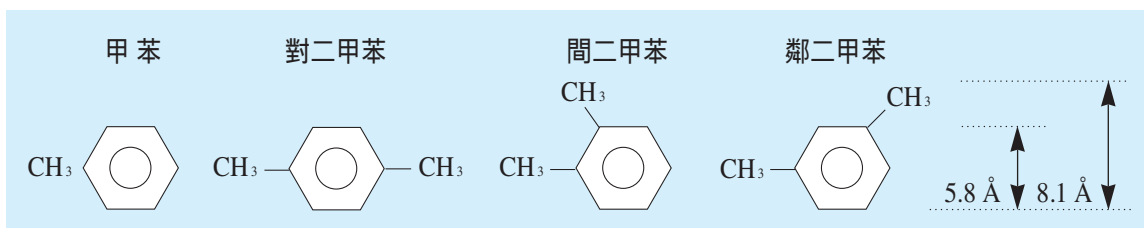
這種酸性觸媒的利用，其實並不是觸媒專家開創的。從遠古以來，深埋在地底下大量動物屍體殘留的油脂，經過幾百萬年長期的高溫（約攝氏250度）作用，透過地底下以矽鋁氧化物為主成分的黏土催化作用，把油脂轉為陽離子中間物後，經一連串的裂解、脫氫與異構化反應，使這些油脂的分子轉為碳氫化合物的石油。可以說，地球是首開固體矽鋁氧化物酸性觸媒的始祖。

1930年代，人類合成的矽鋁氧化物是一種非晶型的複合體，這種不具結晶性構造的複合物容易水解。在1970年代，觸媒專家發現這類複合體可以做成結晶性的構造，使原子與原子間有固定的排列規則，結晶與結晶間有固定的孔徑大小。

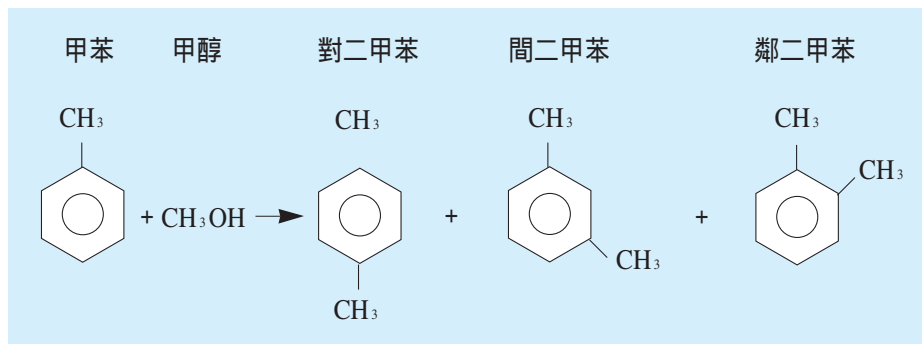
這種結晶型的固態酸通稱為「沸石」，不但具有更強的酸性觸媒性質，更能通過孔徑的大小來控制，甚至分辨分子的苗條係數，挑選分子的胖瘦來進行反應或篩分。胖的原料分子不得其門而入，

因此沒有機會參與反應。也可以把產物中胖的分子留校查看，繼續減肥，直到達成目標才放行。

輕油裂解後產生的乙苯與二甲苯有對二甲苯、間二甲苯及鄰二甲苯等三種異構物。其中的對二甲苯與間二甲苯的沸點分別為攝氏136度及攝氏137.2度，無法



用蒸餾分開。乙苯與鄰二甲苯之沸點差距較大，可以勉強用蒸餾分離。因此，觸媒專家就設法把乙苯蒸餾分離後的三種二甲苯流過沸石裝置，苗條的對二甲苯就被沸石拉到沸石結晶內，橫肉一堆，較為臃腫的間二甲苯與鄰二甲苯則吃閉門羹，被趕出沸石區。用蒸餾法把間二甲苯與鄰二甲苯（沸點攝氏144度）分離。留在沸石晶體內的對二甲苯，則再利用另一個苗條係數相近的對二乙苯，在較高的操作環境下取代，把對二甲苯請出沸石晶體。暫居沸石晶體內部的對二乙苯，則最後被強制遷出，如此，沸石觸媒又可循環使用，用來吸附對二甲苯解決二甲苯分離上的困難。所以觸媒不只用來催化化學反應，也可用來做為化合物的分離精製用，這個特點近年來廣泛應用於高純度氣體的精製，或劇毒性氣體的環保管制。這類區別分子大小的能力也可用來催化反應，甲苯與甲醇都是阿瘦級分子，容易溜進沸石觸媒的孔道內進行反應。一進到內部，在沸石觸媒的酸性作用下，反應生成三種二甲苯。



其中瘦直的對二甲苯先溜出晶體的孔徑，其餘肥腫的間二甲苯與鄰二甲苯則無法擠出孔徑，被留在晶體內繼續接受減肥訓練，透過酸性作用產生異構化反應，一部分變為對二甲苯溜出孔徑。如此，最後所有的臃腫的產物都變成對二甲苯溜出晶體，使上述反應達成市場需求較大、價位也較高的對二甲苯的合成。

觸媒的型態與組成

觸媒有時以單一均相溶液（特別是液相）容納所有的反應物，產物及觸媒本身進行反應；有時以固態型式與氣態或液態的反應物進行反應。前者稱為「均相反應系統」，後者則為「異相反應系統」。前面提到的醋酸及多巴胺合成與一些酵素反應，都屬於均相觸媒反應的例子。異相觸媒反應如上述的矽鋁氧化物的催化反應，及大部分石化產品的合成反應。

均相觸媒的反應系統，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。均相反應時，觸媒依賴快速的攪拌來增加相互間的接觸。異相觸媒的反應系統則因固態觸媒被固定在反應器中或沈澱在底部，很容易與產物及剩下的反應物完全分離，再回收繼續使用。固態觸媒大部分是多孔性的，具有龐大的表面積，每克觸媒的表面積可高達150~300平方公尺，供反應物與觸媒接觸（絕大多數的固態觸媒表面積是存在於內部的孔道或孔洞中，只要反應物能擴散進入接觸就可以了）。氣體反應物與固態觸媒的反應不需要攪拌就可獲得充分的接觸，但液態反應物與粉狀的觸媒反應時則需要攪拌，以避免沈澱分離。

一般的固態觸媒是由三大部分組成的，以加氫脫硫反應的觸媒為例， $(\text{Na}_2\text{O})_{0.025\%} \text{CoO}_{3\%} (\text{MoO}_3)_{15\%} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 的主成分是氧化鈷 - 氧化鉬 ($\text{CoO}-\text{MoO}_3$)，占全部的18%，其餘都是三氧化二鋁 (Al_2O_3)，而氧化鈉 (Na_2O) 稱為副成分或觸媒助劑，只占全部的0.025%。第二部分的氧化鈷 - 氧化鉬提供觸媒的主要性能，常由一些過渡金屬或金屬氧化物所扮演，是觸媒呼風喚雨的靈魂演員。第一部分的觸媒助劑氧化鈉，附屬於

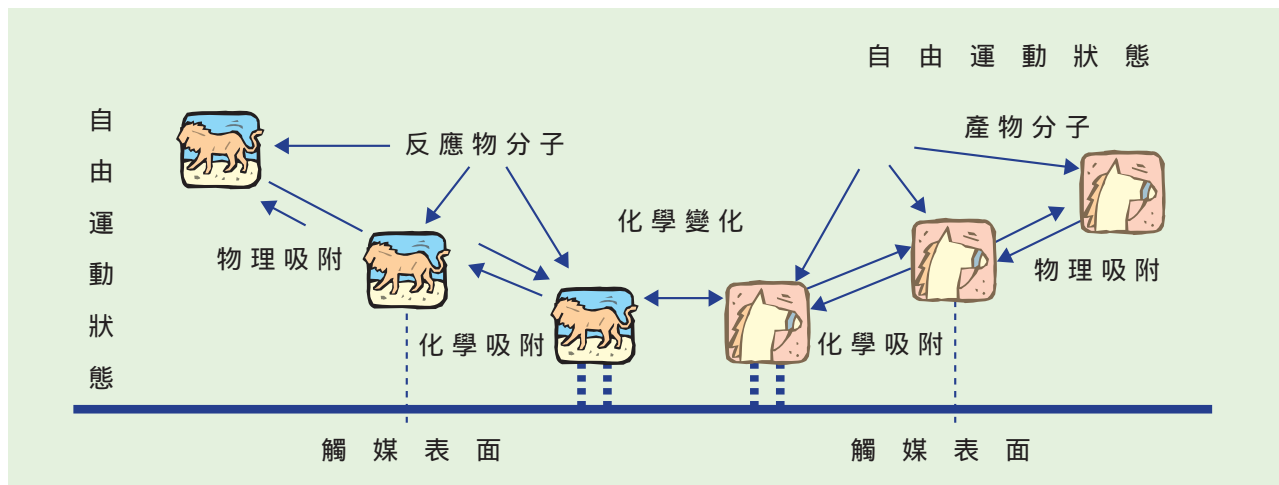
主成份，提供觸媒性能的微調，使觸媒主成分的性能更趨完美，小兵立了大功，記在最前面。第三部分稱為觸媒擔體的三氧化二鋁 (Al_2O_3)，是給演員們坐的椅子，這類擔體大都是耐高溫、穩定的多孔性金屬氧化物，有龐大的表面積來分散上述的主、副成分，以促進反應物和主、副觸媒成分的接觸，把主、副成分穩定在擔體上，提供熱傳導的管道與機械強度，以免損失。提供這麼多功能的觸媒擔體，卻是無名英雄，由於它穩定、不直接參與化學反應，報名時也常被忽略，排名在最後，還躲在一條斜線後面。

觸媒的主、副成分，透過觸媒專家的設計，反應時，其組成原子會在擔體表面上排成特定的群體構造陣容。這種群體構造稱為「觸媒的活性體」，是觸媒性能的發源地，負有觸媒選擇性吸附及活化反應物的功能，使觸媒能選擇性地提升特定反應物的反應目標。

觸媒反應的前奏曲 吸附現象

以上的介紹，讓讀者見識觸媒在反應時的本領與特技。但這些反應是如何進行的？觸媒扮演的角色是什麼？繼續帶你逛觸媒園之前，先介紹一項重要而最基本的觸媒本能——吸附。

吸附是由氣體與固體乾淨表面間的吸引力所引起的現象。一般的氣體分子吸飽了熱量後，會不停的運動擴散，擴散到乾淨的固體表面時，兩種物質開始相互吸引，一直到凡得瓦作用力把兩者接合在一起，釋放出微弱的吸引力，每莫耳約3~5千卡。這種結合是兩者互不挑剔、互不問身分、不眷戀，可以快速分分合合，只問相互間的距離與乾淨。一般把這種普遍、鬆懈、不挑剔的物理性結合稱為「物理吸附」現象。不過，當兩者在分分合合的物理吸附過程中，發現雙方門當戶對（能階相近）又志同意合（化學性質相配），觸媒的表面又有相當別緻的活化體陣容時，就可來電進一步結合產生堅固的化學鍵，鍵強可高達每莫耳20~30千卡，除非外在條件改變，強力干涉撕開，不再分分合合。而且也可以由這種結合，進一步改變身分，產生永久性的化學變化，成為新產物。這種以化學鍵結合的吸附稱為「化學吸附」，是化學變化的前



觸媒反應的進行曲

奏曲，也是上述觸媒本領與特技的基礎。化學吸附具有敏感的選擇性，決定反應物的種類、反應方向和產物的性質，所釋放的鍵勁把化學反應的活化能大幅降低，使反應速度加快，這正是我們所認識的觸媒。

繼續讓我們看看觸媒到底如何得到這種本領。進行化學反應時，反應物的分子吸滿了升溫所帶來的熱量，就不停的騷動亂竄，到處擴散，最後在觸媒表面上被凡得瓦作用力吸住，產生物理吸附。這時反應物分子可以在觸媒表面與氣態空間來來回回運動，吸附時放熱，脫附時吸熱，是一種可逆性的吸附與脫附現象。在這過程中，如果兩者的能階吻合，性質也接近，則可以進一步拉近距離強化結合力，過渡到化學吸附的階層。化學反應時所釋放的巨大熱量，使化學變化所要的活化能降低，因此反應物分子在觸媒的催化下，越過轉化的能階高峰，產生永久性的化學變化，過渡到反應的產物。但這時仍暫被化學吸附在觸媒表面上，透過反應環境所供應的能量，脫附為物理吸附，再脫附離開觸媒表面，成為自由運動的產物分子，離開反應器的範圍。

觸媒主、副成分的活化體構造是提供化學吸附的主要來源，擔體巨大的表面積則是物理吸附最重要的起源場所，並讓主、副成分散開成大幅的表面積進行吸附。職司觸媒選擇能力與降低活化能的主、副成分則就近撮合，把附近大量被物理吸附的反應物分子推上化學吸附的階段，進行化學轉變，轉化為產物分

子。主、副成分完成一輪的化學變化之後，把產物分子脫附釋放。前仆後繼，反應物分子繼續物理吸附經化學吸附再進行另一波的化學變化，維持長期的觸媒壽命。因此，擔體龐大的表面積是擴大並發揮觸媒主、副成分基礎本領的好幫手。

觸媒專家在製備觸媒時會根據經驗、反應特性及材料的性質，去設計一些主、副成分的組成及擔體。把這些成分的前驅物（硝酸鎳是觸媒鎳金屬常用的前驅物）混合溶解後，在空氣中乾燥鍛燒，分解為氧化物，必要時再還原為金屬狀態。最後這段鍛燒是觸媒製備過程中很重要的一步驟。透過鍛燒，金屬鹽（如硝酸鹽、碳酸鹽或醋酸鹽）被分解及氧化為氧化物，把一些揮發性的雜物去除，維持表面的乾淨，使吸附可以進行，並產生多孔性的構造，提供巨大的表面積。常用的擔體以非晶型多孔性的氧化鋁、氧化矽、氧化鋯、氧化鈦、氧化鋅、氧化鎂或活性碳為主。

吸附，特別是化學吸附，使觸媒擁有化學反應的選擇性，並透過活化能的降低使反應速度加快。這些基本的觸媒性能讓觸媒廣泛用於化工產品的合成及純化，近年來更應用到香味、毒性物質的偵測，成為人工鼻子。

雷敏宏

長庚大學化工與材料系

電子郵件信箱：reimh@mail.cgu.edu.tw