

关于催化学科及其在我院发展的几点建议

李 海

(中国科学院化学部)

一、催化学科的重要性的特点

催化剂是一种能加速化学反应而本身并不消耗的物质。它甚至可使反应加速达十个数量级。经过选定的催化剂只对许多相互竞争反应中的一种剧烈加速,从而获得所期望的产品。

催化作用广泛存在于物质世界。粮食发酵、酿酒、根瘤菌固氮以至生命过程中许多基元反应都是催化作用。就工业而言,化学工业中 80% 以上的过程都是依靠催化方法来实现的。本世纪初(1913)开发成功的铁催化剂上氮氢合成氨,至今仍是各国化学工业的支柱之一;五十年代 Ziegler-Natta 催化体系的发现,使乙烯聚合形成了新兴工业,现在已成为衡量各国石油化工水平的重要标志;60 年代出现了钨铼催化剂,使丙烯、氨、氧一步合成丙烯腈,制出了能与天然羊毛媲美的人造羊毛;石油炼制工业上晚近出现的分子筛催化裂化和双金属催化重整,使汽油的数量、质量急剧提高,被称为炼油工业的革命。当今人类面临的环境、能源两大难题,其解决途径之一也是有赖催化。例如催化转化以消除汽车尾气污染,净化燃气中 SO_x 以解除酸雨威胁,转化含 NO_x 尾气为有用物料,用丰产的煤造气催化合成液体燃料和化学品等等。宇航高技术中,人造卫星的姿态控制、宇航员空气、饮水的循环使用、以及电源燃料电池等都有赖催化剂的奇妙功能。因而,有人比喻催化作用是化学工业的“心脏和中枢”,这绝不为过。据美国《石油化学手册》载 124 种化工过程中,催化过程占 108 种,为 87%。美全国研究委员会(National Research Council)统计,美国国民经济毛产值的 20% 是依靠催化过程得到的。以上,从不同侧面反映了催化学科以及由之而来的催化工业的重要性。

催化学科有何特色? 笔者看法有三:

1. 催化是一个具有明确应用背景和具备产生巨大经济效益潜力的学科。以石油炼制为例,本世纪初只有热裂化技术,所得产品又少又差;三十年代出现用天然白土为催化剂的第一代催化裂化,显著改善油品质量,形成了兴旺产业。以后的五十年内接着研究发展了合成硅酸铝(第二代)和沸石分子筛催化剂(第三代)的催化裂化。虽然这三代催化剂主组分基本上都是硅铝酸盐化合物,但裂化活性竟提高了四个数量级! 据报道,美国炼油业 1977 年采用分子筛催化剂,一年即可节约原油约 2 亿桶,折合美元达 60 亿之巨,可见催化学科潜力之大。

2. 催化学科与生命科学中的化学有密切关联,具有诱人的研究发展前景。业已证明,在生物体内广泛存在的酶是生物赖以生存的各种化学反应的催化剂。酶催化作用反应条件温和,它的结构能提供很大界面,选择性专一,是效率极高的催化反应。研究酶的催化活性与结构的关系,不仅对于揭示生命科学问题极有意义,而且有助于人们对催化作用本质的了解,将

大大提高人类利用自然、改造自然的能力。

3. 催化学科是“发展中”学科,正在逐步完善。本世纪初,为找寻理想的合成氨催化剂,人们几乎试遍了周期表上各种元素,组合过近 2000 种催化剂,进行过 6500 次试验。几十年来科学工作者力求摆脱这种费时又费力的“技艺”,探寻能全面阐明催化机制的理论以指导实践,但这种转变相当缓慢。只是晚近 20 多年来,由于表面科学、结构化学、量子化学等学科新成就的交叉渗透,以及近代一系列强大物化测试仪器和方法的建立与应用(例如 FT-IR, GC/MS, SEM, ESCA, XRD, ESR NMR, HREELS, EXAFS 等等),使催化学科进入了分子原子水平上研究的新阶段。还由于多相催化与均相催化结合、均相络合催化和酶催化在概念上的结合,使催化学科进入了一个以化学理论为基础的分子催化的历史时期。人们长期追求将研制催化剂从“技艺”变为科学的理想,正在逐步走向现实。科学家已开始讨论和实践催化剂的科学设计,出现了按化学反应的特点来“设计”、“裁缝”催化剂的曙光。

以上一些特点的综合,勾画了催化学科数十年来茁壮成长和螺旋上升的形势,相应地决定了催化基础研究的重要性和迫切性。美国国家科学院和全国研究委员会在 1985 年提出的《前景规划研究报告》中,将催化学科列为目前和未来化学科学中优先发展的三个前沿领域(化学反应性能、化学催化作用、生命过程中的化学)之一。在 500 字的总纲中特别强调“在催化学科中需要的是基础研究”,“必须保持旺盛的研究队伍,以加速这个先进领域的发展”。这样的估价,值得我们注意和研讨。

二、催化理论发展概况及我国的催化基础研究

1. 催化理论发展梗概

瑞典化学家 Berzelius 最早提出催化作用概念(1836),以后由 Ostwald (1895) 给催化下了至今沿用的定义。从那时算起,催化学科已经历经百年发展史,其间,对催化作用本质的认识经过了一系列曲折过程。

本世纪初,人们在总结许多无机和有机催化反应中发现它们的共性似乎是生成某些不稳定中间化合物,例如 Ni 的催化加氢作用与生成 NiH_2 有关,催化合成氨是生成氮化铁,这种不稳定中间化合物概念可以 Sabatier (1910) 为代表。二十年代,由于 X-射线衍射的发现和运用,把晶体缺陷和催化活性关联起来了,导致“催化活性中心”理论的提出 (Taylor, 1925),这一概念和实验,说明催化反应只发生在催化剂上活性中心的某些部位,得到了科学界较普遍的接受。在这段期间,Langmuir 的单分子层吸附理论成为催化动力学和催化剂表面积测定的理论基础,至今沿用。1930 年苏联 Баландин 提出“多位理论”,认为表面几何性质,即晶面点阵与催化活性相关。四十年代又由 Кобазев 提出“集团理论”,虽与多位理论有别,但两者都能分别解释一些催化反应。五十年代初随着近代物理学的进展,出现“电子理论”(Boudart, Bacc) 和半导体理论 (Dowden, Schwab, Волькенштейн),把金属催化与催化剂的 d-电子相关联,把氧化物催化剂与半导体性质关联,从而一度统领多相催化领域。但不久又发现电子理论的整体性、单一性与催化反应的多样性不相吻合。特别是五十年代后期出现了 Ziegler-Natta 催化体系即络合物催化剂,发现中间络合物可以很好地解释乙烯催化聚合过程,从而表面中间化合物理论又取代了其他理论,经过三十年曲折,螺旋上升为不稳定中间化合物和表面活性中心的概念。与此同时,电子理论也从整体性发展为更为符合实际的表面局域化概念。

对于曾经引起石油裂化工业革命的合成硅酸铝催化剂, 科学家公认催化活性与“酸性”相关, 认为这是裂化、异构化反应的控制因素。至于沸石分子筛的更高活性, 还归结于分子筛的规整结构。业已观察到由 Al—O 和 Si—O 四面体的顶端连接成四元、六元或五元环, 并由环状结构围成单分子层空腔。正是这种规整空腔结构和单分子层内表面, 使沸石分子筛具有优异特性, 即活性中心密度大, 酸强度高, 而空腔通道接近分子水平 ($\sim 10 \text{ \AA}$), 极有利于催化反应。这方面的理论研究受到各国广泛注意, 以致前述美国化学前景规划报告中把“分子筛合成及催化”列为多相催化中第一个研究课题, 由此可见一斑。

2. 我国催化工业和催化基础研究

我国有关催化的工业在建国后才有重大发展, 特别是三中全会以后的改革过程中, 实行了开放、引进、吸收和技术改造等方针, 使催化工业的规模和水平有很大提高, 如化肥、石油炼制、石油化工等已形成骨干工业体系, 原油加工能力达一亿吨, 居世界第五位; 合成氨产量已达世界第二位。估计由催化所创造的总产值可达全国工业总产值的 8% 左右, 其中一些关键性催化剂国内都能生产或研制, 如化肥工业用的 8 种催化剂均具国际较好水平, 石油催化裂化和催化重整等催化剂也随着国际技术水平的提高而不断更新换代, 由十年内乱所造成的与先进国家的很大差距正在逐步缩小。

我国的催化科研队伍是在完成各种国家任务和生产实际需要中成长壮大起来的。目前分布在产业部门、高等院校和中国科学院估计有约 5000 人的骨干队伍。从水平看, 不仅可以掌握比较现代化的催化过程, 而且还开拓了一些利用我国资源和具有某些特色的催化剂和催化工艺, 例如含稀土的催化裂化催化剂、双金属重整催化剂、纤维状加氢催化剂、新型脱氢催化剂、高效和低聚络合催化剂等。各科研单位已建立起一批具有现代科技水平的研究测试设备和方法, 积累了较多的催化实践数据, 形成了一些局部性的理论观点和指导规律, 只要国家建设需要, 就能依靠协作攻关, 在较短时间内仿制出国际先进水平的催化体系。进入八十年代以来, 队伍相对稳定, 应用基础研究工作受到重视, 催化基础研究也得到恢复和开展, 学科水平有所提高, 与国际前沿有关的课题有所布点并陆续开展一些研究工作。1980 年以来, 国际催化大会和双边、多边催化会议上我国都有报告交流, 展讲的报告数目更多, 已经引起国际上的注意。但从总体来看, 我国研制的催化剂的性能和催化基础研究都和国际水平有一段距离。除物质技术条件不足外, 主要是尚未形成素质较高的队伍, 也还缺乏足够的基础工作积累, 从而使我国至今还没有一个完全由自己开发的、创造性的催化体系和能够推动催化学科发展的标志性催化理论成果。

目前有两方面现象值得注意:

一是由于十年内乱的破坏, 使催化科研的三个“方面军”(产业部门、高等院校、科学院)原有较好的交流协作关系受到影响, 不少科研人员或是徘徊在“道路狭窄、车马拥挤”的苦恼中, 或是“各自为阵、孤军奋战”。成功的研究经验未能充分推广, 试验中的挫折或教训不易认真汲取, 科技攻关胶着的现象得不到友邻的关心。与此同时, 随着开放、改革方针的贯彻, 我国开始面临与国外技术竞争的严峻局面。比如专利法颁布后, 欧、美、日本的企业已纷纷来华申请专利, 这意味着模仿的工作将日益受到限制, 而结合国情、有目的的协作创新研究则愈来愈必要了。近年来, 党的科技方针对加强横向联系有所促进, 但如何深入贯彻还有待努力。

二是对催化问题的复杂性和催化应用基础研究的重要性还缺乏普遍的、足够的重视, 尤其

对这类工作的艰巨性缺乏共同的认识。据了解,名噪一时的 ZSM-5 (美国 Mobil 公司开发的分子筛催化剂) 是一批相当水平的科技人员经过十年研究才开发成功的。这是由于催化应用基础研究一方面需要在大量实践工作基础上总结和提高,一方面又需要应用新的概念和理论作为指导,而这种概念和理论的形成,必须依靠精密、微观的手段和与催化以外其他学科新成就相结合。这就要求催化学科科研队伍相对稳定,要不断深入实际,更新知识,并且持之以恒地鼓励刻苦钻研和开展学术交流。目前,这些方面的科技政策和组织工作都很不足。

三、对我院催化基础研究工作的几点建议

中国科学院化学部于 1982 年曾经组织有关学部委员和科学家对催化专题进行学术评议,1984 年又根据国家部署的 1986—2000 年规划,对发展催化学科组织讨论。两次活动都提出了一些很好的建议和可行措施,受到国家有关部门和院的关心重视,促进了我国催化学科的发展。例如,拟议过“六五”攻关项目“丁烯氧化脱氢新型催化剂的研制”,其后在锦州炼油厂和兰化设计院等单位大力支持和协作下,由化学部组织科技攻关,使兰州化物所研究开发的尖晶石型铁催化剂在 1984 年实现了工业化和推广,改进了流化床丁烯氧化脱氢催化流程,达到了国际先进水平并为国家创造了重大经济效益,仅一个锦州厂就可年增利税 1900 万元。又如,在国家计委的重视与支持下,在大连筹建了催化基础研究国家重点实验室,总投资 880 万元,从立足国内,面向世界出发,创造条件,吸引优秀人才与重要课题来进行工作,其体制是开放、流动和交叉联合的,近期背景为石油化工和能源化学中有关催化问题,将使我国催化基础研究深入到分子、原子的层次。估计 1987 年底可以初步建成。

近年来,随着改革的发展出现了新的形势,催化研究和开发工作也有许多新的进展。笔者结合对前述规划、讨论的学习和深入基层工作中的感受,提出有关刍议如下。

1. 1984 年规划时讨论并归纳了应当关注的基础研究四个方面,即: 表面化学和表面物理、络合催化及原子簇化合物、量子化学的应用、以及酶的化学模拟。这些,无疑是符合国际发展趋势的重要研究方向。当时也曾列出结合我国实际所应开展的一些研究领域,即:

- ①分子筛、多金属、复合氧化物催化剂的应用基础研究,探讨并总结其科学制备规律;
- ②注意开发均相络合催化过程,研究均相与多相催化之间的关联;
- ③大力开展我国丰产元素(包括稀土)催化性能的研究,着重取代和节约稀、贵金属;
- ④能源化学方面着重一碳化学和光解水制氢的战略安排;
- ⑤酶的模拟和光合作用。

应该认为,这些考虑基本上都是合宜的前沿领域,是科学院各有关催化研究所(室)在“六五”期间已经注意进行工作的方面,其中①和③已在实际应用上取得一些成绩,②和④也有一些新的突破,⑤方面的工作则处于刚起步阶段。

虽然如此,但由于 1984 年规划讨论还不够深入细致,不能认为已是我院催化发展的蓝图,并且由于院、所近年的变革较多,缺乏推进学科的整体布署,建议院的有关管理部门应在已有规划的基础上抓紧组织研究:

- ①制订各领域 15 年的最终奋斗目标;
- ②整理和确定近、中、远期的课题项目及其内容;
- ③总结近年来的工作经验和教训,特别要总结出为达到最终目标所必须的课题调整办法

和保证措施。

这些研究结果不仅院管理部门要确切掌握而且应当通报有关领导部门(如国家计委、国家科委、科学基金委以及有关的产业部门和高等院校)以取得支持和协调同步。我们要在今后的改革过程中力求使一个好的规划切切实实贯彻始终,极力防止重复劳动或轻易中断计划、数据流失。群众批评的“规划规划,墙上一挂”的现象再也不应重复了。笔者认为,只有认真坚持有计划、有目标地工作下去,我院催化基础研究才有可能保持超前的地位、逐步接近国际水平。

2. 我院各化学研究所中十一个所有催化研究工作,有关科技人员近千人,骨干约 500,其中不少科学家造诣颇深,实践经验丰富,是一批重要的学术带头人。但如前述催化学科特点所论及的,这个学科还处在逐步完善的过程中,没有几代人的坚持努力,要把我国的水平提高到先进的地位是很困难的。为此,必须格外重视人才的培育,以“保持旺盛的研究队伍”,而且要把真正优秀的人才、物力集中到有突破前景的领域和科学问题上来,以期在五年、十年后能在某些方面有显著提高,形成有份量的学术成果。鉴于沸石分子筛催化是国际瞩目的领域也是我院有关科技人员、研究课题相当集中的项目之一,设想可以作为“学术攻关”的试点,例如委请有关学部委员和科学家作深入的调研和长期持续的关心,院在条件许可下给予重点支持,充分发挥已建的催化基础研究国家重点实验室先进设备条件的作用等,从而创造选拔优秀人才的办法和学术上攻关的经验,使催化学科得以有目的地加速发展。

3. 吸收国内外最新催化研究成果是发展催化学科的重要条件之一,除应继续重视文献情报工作、加强国内外学术交流外,建议有计划、有组织地做好两件事:

①近年来在开放政策指引下,我国引进了不少先进技术其中也包括催化过程和催化剂(据统计,化工系统“六五”期间引进的各种技术项目达 686 项)。由于各企业消化吸收能力有差别,并且简单的测绘、仿制并不能达到真正消化的目的,如何更有效地利用这些用巨额外汇引进的技术是国家领导部门甚为关心的问题。中国科学院具有多学科、综合性的特点,各研究所又都有相当的积累,在帮助企业吸收消化上可以作出积极的贡献;反过来,由于深入了解这些技术的实质和掌握其诀窍,对科学技术水平的提高和开拓创新也是十分有益的,这已有一些先例。当然,由于商业秘密的规定限制和各企业对待引进技术态度不一,组织进行这一工作尚会遇到种种困难,但只要真正从国家利益出发,又有正确的方针、政策可依靠,是应该而且可以做好的,何况他们所输出的并不都是当前最高水平的技术,在结合我国资源、条件上还有种种差别,需要我们去努力解决或提高。人们常常议论东邻国家“技术立国”的一些历史经验,现在是应该见诸行动的时候了。

②由于催化学科是与生产实践联系极为紧密的学科,具有丰富实践经验的催化工程技术人员和研究人员是第一手数据和事实的持有者,吸引或吸收他们中的优秀分子参加催化基础研究,对于学科发展将有很好的促进作用,建议研究可行的政策和组织措施来予以实现。同样,具有坚实基础水平和宽广知识面的科研人员到产业部门担任顾问或指导,对促进生产和活跃学术思想交流也有极大好处。这些,是几十年来国外已证明很有效益的试验,但是在我国还很少有人关心,尤其是青年科技人员由于知名度低,活动领域少,关心者少,虽有一定建树和深造的理想,却难以得到施展的机会。为催化学科的长远发展和我国确能赶上国际先进水平计,科技管理部门应该克服困难,精心培育新一代的催化专家,前述人才交流建议也许是应该及早着手的措施之一。