

催化化学的若干問題及其發展远景

A.A.巴郎琴院士

催化反应在實踐上具有着非常巨大的意义，它是現代重無機与重有机化学工業的基礎。硫酸、硝酸和合成氨的製造（氨的主要用途指用來製造農業肥料）是屬於重無機化学工業的。催化化学在有机化学工業中——利用催化裂化的方法从石油製造汽油，以及許多其他石油化学加工和發動机燃料生產（用烴化、氫化等方法製造航空汽油）的工業过程——起着更重要的作用。在加压情况下用氫气作用使煤液化的方法來製造發動机燃料，从水煤气——一氧化碳与氫來合成石油醇、从饱和原料製造芳烴也屬於重有机化学工業。所有从酒精与石油气（主要是从丁烷、丁烯和乙炔）製造合成橡膠的工業方法，都是以催化反应為基礎的。對於合成各种塑料來說，催化反应也很重要。

用木材水解（糖化）的方法製造乙醇、从水煤气合成甲醇、合成高級醇類、氫化脂肪以製造人造奶油、氧化石油以製造工業油脂、氧化萘為苯二甲酸酐以製造染料也是屬於催化生產的。在動力学方面（在鍋爐中，气体在多孔陶瓷表面上燃燒），催化反应也有巨大作用。

在現代有机工藝学的主要趨向——从水、空气、煤、石油和石油气製造許多物質——實現的过程中，催化化学起着最重要的作用。可以毫不誇張地說，应用催化剂來很好地掌握化学过程，將在人類的物質文化史上開闢一个新的紀元。

不僅在工業中，而且在實驗室的研究工作中也廣泛地应用着催化反应。這關係着合成，也關係着分析。例如，由於催化合成的方法完成了對許多複雜物質的研究。有机化学部門之一——碳氫化合物化学——是由於催化反应而得到發展的（H.Д. 澤林斯基、Б.А. 卡桑斯基）。至於談到分析，那末提到催化燃燒就足够了。

在生物學中催化反应特別重要。生物化学是酶的化學，而酶是催化剂的一种特殊類型。動物和植物有机體中的大部分化學反应都有催化性質。在幾千年的進化中，活的有机體在為生存而鬥爭中，利用了一切複雜的和精細的催化機構。維生素、激素、生長刺激劑和許多藥物的作用也同這些催化反应有着緊密联系。

催化反应的主要性質是怎樣的呢？在这个循环过程中，作用物質之一——催化剂——總是同其他原料的分子互相作用，而又再復原，因此，环閉合起來，而且一次次地重复着。催化剂同作用物質的相互作用帶有化學性質，它是由鍵能引起的。這說明了催化反应的性質不同於其他变化類型。由於循环的原故，催化剂在反应过程中沒有起化學变化，虽然由於不可避免的一些副反应，活性會逐漸喪失，正像擺的擺動由於摩擦而停止那樣。因此，很小量的催化剂就可以促進大量作用物質的轉化。

催化反应可以保證反应連續進行，這對工藝是非常重要的。催化剂促進反应，這使

可能在實踐上強化操作過程。由於催化劑的化學性質，它的作用是有選擇性的——它對這一反應是有活性的，而對另一個反應就沒有活性，換句話說，某一催化劑只能促進或者引起某一反應。

乙醇的分解過程可以用來作為說明這種選擇性的例子：在氧化鋅上進行脫氫反應並生成乙醛和氫；在氧化鋁上進行脫水反應並生成乙烯和水；在稍微煅燒過的鈣明礬上生成乙醚和水；在有添加劑的銅上生成醋酸乙酯和氫；在氧化鎂上生成丁二烯、氫和水。其中最後一個在特殊催化劑上進行的過程是用作製造合成橡膠用的丁二烯的工業製備方法。這個方法是蘇聯（С.В. 列別捷夫）首先發明並進行大規模工業生產的，而在德國和美國，則是在經過了很長時間以後才實現的。在沒有催化劑存在而單純加熱的情況下，乙醇按照所有上面提出的和其他的許多方向分解，同時生成許多各種各樣的反應產物。

催化化學的最主要的任務，毫無疑問，是要更好地發現有活性的和有選擇性的催化劑，也就是要科學地選擇催化劑，直到現在，關於選擇催化劑的問題還是靠經驗來解決，同時是在每一個工業部門（合成橡膠、合成汽油等）孤立地解決的。

選擇催化劑時常常要花費巨大的力量。例如，在第一次世界大戰期間，當時德國無法進口硝石，而為了製造炸藥的需要，從氫和空氣中的氮合成氨，再氧化為硝酸的工業合成發展起來了。為了這個目的曾遍試了大約 20,000 個不同的催化劑。在國外，現在還有很多專門研究所和實驗室進行着選擇催化劑的工作。必須總結科學研究和工業的經驗，並開始不只在經驗的基礎上來製造催化劑。

催化劑可以比作加工分子原料的高速自動機床。用這個比喻，可以說，現在在這個領域中創立“機床製造工業”的時機已經到來了。

應該清楚地了解，現代的理論狀況已經使可能開始解決這一問題。各種催化反應理論中存在着的矛盾是推動發展的矛盾。

我們來看一看，研究選擇催化劑問題的那些理論是如何處理解決選擇催化劑的問題的。

化學的中間化合物理論（П.薩巴切）認為，催化劑同一個反應物生成不穩定的化合物，這個化合物分解時，給出反應產物和復原的催化劑。在鎳上進行氫化的情況下，生成氫化鎳，在 Al_2O_3 上從醇類製備烯屬烴時生成醇鋁，在 Fe_2O_3 上進行氧化反應時生成鐵的高級氧化物等這樣一些中間化合物。根據修正的中間化合物理論（К. 拉伊其爾、Л.К. 列賓、Г.К. 保列斯科夫），催化反應中的中間化合物是一些表面化合物，這些化合物可以用活性吸附的方法來研究。

中間化合物理論的正確方面在於，它的基礎是建立在化學力的作用上，以及用它來說明了催化劑的選擇性。由此得出的催化反應的分類是氫化反應、脫水反應、氧化反應，等等。一定的催化劑適用於一定的反應類型：形成不穩定氫化物的金屬應該是氫化催化劑，原子價可變的元素的化合物應該是氧化催化劑，等等。

中間化合物理論的缺點方面是，它不能說明在催化反應中一般製造方法對催化劑活性和選擇性的影響。除此之外，不久以前曾分離出一些化合物，根據這一理論，應該認為是中間化合物，但是經過證明，它們並不具有中間化合物的那些性質。

多位理論（Мультиплетная Теория, А. А. 巴郎琴）把在它以前的催化方面的化學理

論和物理理論聯繫起來並具體化以後，第一個把分子和晶格的現代模型以及鍵能應用於催化作用。多位理論給不穩定的多位中間絡合物 M 作出了模型；絡合物是由於化學力的作用，由分子的反應原子加到催化劑的原子上而形成的。由此得出了同實驗相符合的結論：反應是在單層中進行的，而且分子是定向的。反應決定於接觸原子的特性，遠處的原子（取代基）只起次要的作用。根據多位理論，催化劑和作用物之間有着結構的和能的關係；它給催化反應作出了新的、有助於尋找新反應的分類方法。

例如，由多位絡合物的模型可以看出，在苯加氫和環己烷脫氫時，有 10 種金屬可以用作催化劑。例如，理論證明了為什麼鉑、鈀和鎳具有活性，而鐵、銀和鎢就沒有活性。對合金所作 X-射線結構的研究以及催化作用的研究証實了這一理論。多位理論還預言了 Re 的催化活性。同模型相符合，加大氧化物原子間的距离可以促進醇類的脫水作用，縮小原子間的距离，可以促進它的脫氫作用 (MgO 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5)。由模型還得出了鍵角不變定律。

現在來研究一下多位理論中的能量問題；先探討一下多位化學吸附絡合物 M 的生成能 E' 和分解能 E'' 。 E' 及 E'' 的值是 $AB + CD \rightarrow M \rightarrow AD + BC$ 這一反應中能峯的高； E' 值等於 A 、 B 、 C 、 D 原子同催化劑 K 的鍵能的總和；或者換一種說法，它等於吸附位 q 減去使 AB 及 CD 鍵斷裂時所需的能量；同樣， E'' 值等於 AD 及 BC 鍵生成時所需能量減去 q （因為這時 M 分解了）。由於變形而不是鍵的完全斷裂所引起的活化能，大約等於主能峯高的 $3/4$ 。

在鎳的情況下，吸附位是已知的，鍵能也是已知的。這就可能根據多位理論的方程式來計算各種複雜化合物的加氫反應的相對速度。這樣計算所得的變化序列，對碳氫化物、醇、胺、酸酐和醯胺、硝基烷烴、腓、酮肟、氯和溴的衍生物等幾百個反應來說，除去個別例外，同實驗都是符合的。

對於硝基物和烯烴的氫化作用、雙鍵的移位作用、醇類的脫水和脫氫作用、胺和碳氫化物的脫氫作用等等，用類似的計算也得到了正確的序列。通過計算，還可以預言和實現以前不知道的一些反應。

多位理論方程式，在探求選擇劑化劑的科學根據時有着獨特的意義。根據多位理論的方程式可以把能峯的高和吸附位的關係表達出來。這樣，可以得到一根折線，這根折線的二根枝線自頂點（它的縱座標是由反應分子中的鍵能來決定的）各與橫軸成 45° 角向下分開。因此，對某一反應都有一個最好的催化劑的吸附位，吸附位的值等於 AB 、 CD 、 AD 及 BC 鍵能總和的一半。多位理論中有關能量問題的原理就是如此。

上面提到的能峯可以用實驗來決定；把實驗求得的值和最好的值相比較，由理論就可以看出催化劑的活性還可能提高多少。多位理論指出：變更催化劑活性中心中原子的化學特性，把原子和催化劑間的鍵能改變一下；通過變更催化劑表面的微結構（這同製備催化劑的方法有着密切聯繫），把活化中心周圍的原子的特性和數目改變一下（在這一方面，多位理論和過飽和理論完全一致）；引入混合物、助催化劑、担體等等，都可以提高催化劑的活性。這樣，催化劑的選擇問題就大体上歸結為選擇這樣形成的吸附位的問題了，即要選擇總量近似地等於分子中反應鍵能的和的吸附位。為此，就必須積累用光譜、熱化學、自由基以及不久以前由動力學方法等求得的有關鍵能的資料。關於結

構研究的發展也極重要。

催化作用的电子-化学理論 (C. 3. 罗金斯基, Ф. Ф. 伏尔根斯坦) 也是把特殊的吸附作用作为催化的基本步驟的。电子-化学理論的出發點是: 吸附是由固体內部和固体表面上的电子位分配 (电子結構) 來决定的。催化剂應該具备一定的电子的性質——色澤、導电性、未充滿电子的外殼, 以及离子的性質, 即含有酸基及碱基的性質等等。上述理論和在物理学上已經充分研究过的半導体的理論相類似。根据电子本身的特性以及根据催化剂和反应物質間的基本作用, 大体上, 催化反应可以分为电子的 (或氧化还原的) 和質子的 (或酸碱的) 二种。

对第一類反应, 具有金屬導电性的物質可以作为催化剂: 金屬 (Ni、Fe、Ag、Pt、Pd 等等) 以及半導體 (Cr_2O_3 、 CuCrO_3 、 V_2O_5 、 WS_2 等等)。在催化过程中, 開始時在催化剂和反应物之間先有电子的傳遞作用發生。這時就生成吸附的或自由的离子、原子或原子团等等。

第二類反应是以質子的傳遞作用開始的, 而且生成不穩定的离子或原子团。可用作這類反应的催化剂有: 帶有酸性或碱性表面的晶体 (總是离子狀的) (Al_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), 液狀的或在固相担体上的强無机酸和碱 (H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 NaOH), 混雜有極性氢化物 (H_2O 、 HCl 等) 的質子型酸和碱 (AlCl_3 、 BF_3 、 SnCl_4)。

电子-化学理論在氧化还原性質及酸碱性質變動很大的範圍內特別探討了添加物对催化性質的調整作用。

为了發展这个理論, 必須从和催化作用有联系的电子性質的觀點对实在的固体作仔細的研究。

上述理論的一些原理, 如催化作用的化学特性、表面吸附型的中間生成物、分子結構的計算、反应絡合物的結晶表面、化学反应及基本过程的能量以及物質的电子結構等等, 都是相互補充, 並且是大家公認了的。

催化剂除了上述的性質 (活性及選擇性) 以外, 实际上对催化剂的宏观結構, 或者換句話說, 对催化剂的組織还有很多要求。按不同孔徑的孔度分佈、物質在催化剂內部的擴散、机械强度、抗切力、穩定性、催化剂的熱傳導率等等, 都和宏观結構有關。創造具有預定的表面性質和結構的分散系統是膠体化学的一項独立的和非常重大的任务。

催化理論的發展, 要求有目的地進行实验工作以補充一些數據。必須詳細研究催化反应的機構和催化剂, 在这方面要研究門捷列夫周期表內的全部元素。應該用各种現代方法——化学的、動力学的、同位素的、光譜的、电子譜的、X 射線結構分析的、电子顯微鏡的、吸附的和磁学的方法等來進行研究。这些研究, 應該在模型上來進行, 特别是对於在實踐上具有重要意义的許多反应應該進行这些研究。通过这些研究工作, 就有可能得到对工農業更有用的結果。

現在, “選擇催化剂的科学原理”这一問題已被苏联科学院主席团列入特別重要的科学問題之內。在这一方面的苏联科学家已經組織起來並且已經開始進行工作。

苏联催化化学工作者的集体力量和友誼合作, 創造性的討論, 以及深刻的实验和理論研究, 是成功地解决这一重要問題的必要条件。

[吳 越 譯自“苏联科学院通報”1955 年第 6 期]